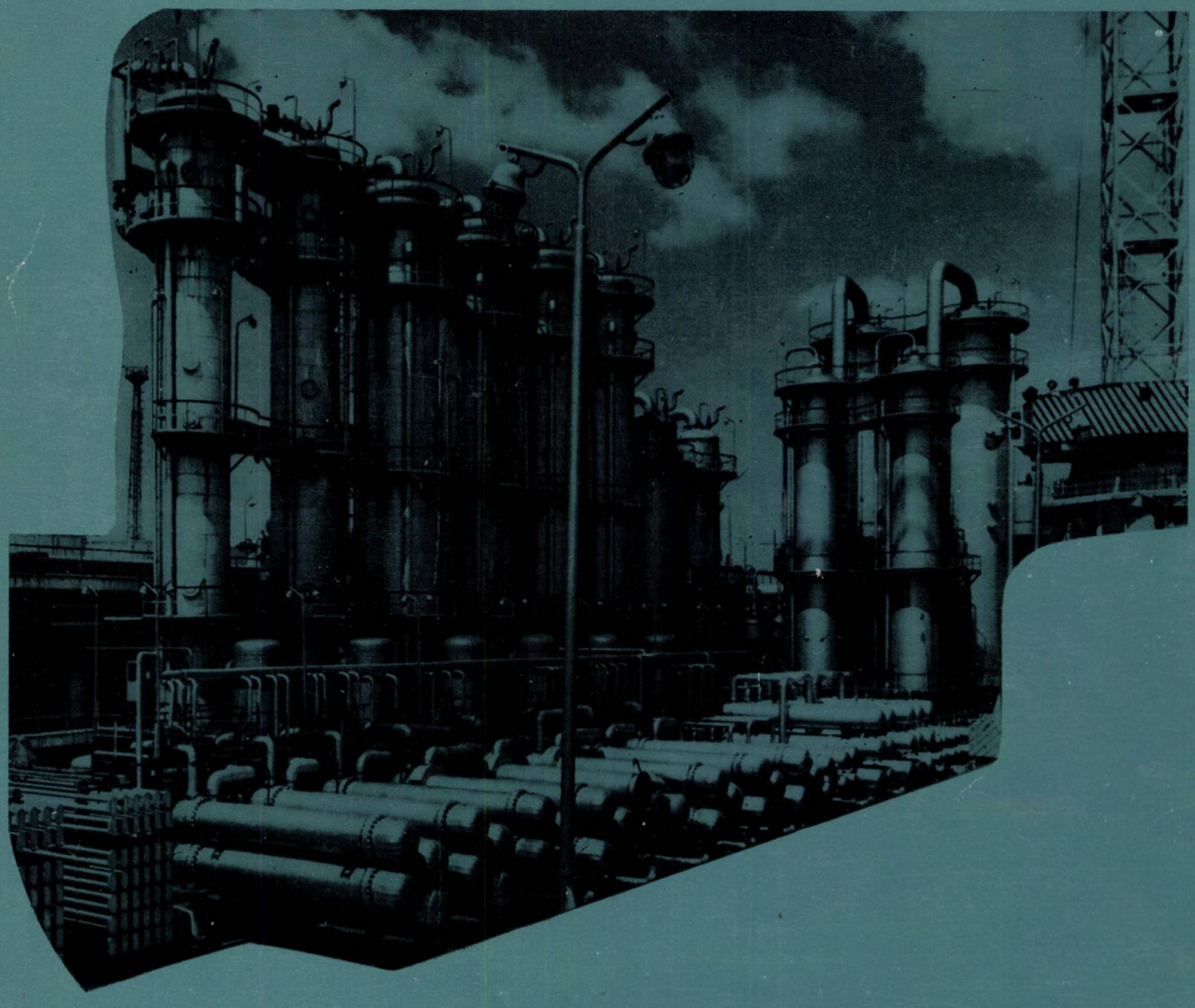
E 1446
04-001
R

REVISTA DE CHIMIE



7

IULIE 1969 * VOL. 20 p. 393—456
BUCUREȘTI * ROMÂNIA

acetonitril

CH_3CN

- Puritate, % min. 99
- Aciditate exprimată ca acid acetic, % max. 0,005
- Amoniac liber, p.p.m. (greutate) max. 6
- Apă, p.p.m. (greutate) max. 500
- Acrilonitril, p.p.m. (greutate) max. 500

SE ÎNTREBUINȚEAZĂ CA:

- Solvent în procesele de separare și extracție selectivă:
  - la separarea hidrocarburilor olefinice de cele parafinice, a aromatelor de nearomate, a butadienei de butene;
  - la extracția acizilor grași din uleiuri, a acizilor naftenici din fracțiuni petroliere.
- Stabilizator al cifrei octanice a benzinelor.
- Adaos pentru îmbunătățirea proprietăților uleiurilor lubrifiante.
- Materie primă la obținerea tricloracetonitrilului, a acetamidei.

PENTRU INFORMAȚII SUPLIMENTARE, SERVICIILE NOASTRE TEHNICE VĂ STAU LA DISPOZIȚIE.

COMBINATUL
Petrochimic PITEȘTI

Șoseaua Giurgiului nr. 127
Telefon: 14150 Telex: 018236

E 1446

Nr. 7
IULIE
VOL. 20
1969

OBSZÁGOS MŰSZAKI KÖNYVTÁR 1843

REVISTA DE CHIMIE

ORGAN AL MINISTERULUI
INDUSTRIEI CHIMICE
ŞI AL CONSILIULUI NAŢIONAL
AL INGINERILOR ŞI TEHNICIENILOR
DIN REPUBLICA SOCIALISTĂ ROMÂNIA

Cuprins

* * * Noi perspective de dezvoltare ale industriei chimice în cincinalul 1971—1975

D. GRIGORIU şi M. BOGDAN : 393—396 Extracţia petrolului de cracare catalitică, într-un singur echilibru cu bioxid de sulf-heptan şi cu dietilenglicol

D. PAPA şi C. IOVIŢĂ : 397—399 Hidrogenarea controlată a crotonaldehidei la butiraldehidă şi butanol

I. VODNAR, D. COSTIN şi P. JOZSA: 401—403 Acetilarea acidului salicilic cu anhidridă acetică pe schimbători de ioni

GH. IONIŢĂ, L. CSOMOTANYI şi V. PĂRĂUŞANU 405—410 Sinteza glicoleterilor în proces catalitic bazic

N. PETCOV 411—421 Realizări şi tendinţe noi în electroliza soluţiilor de clorură de sodiu

EM. BRATU, A. DIMIAN, O. FLOAREA şi R. MIHAIL 423—428 Transfer de masă şi de căldură la evaporarea picăturilor în mediul gazos

M. PECULEA şi M. BOIAN 429—432 Instalaţie biterm-bibară pentru separarea deuteriului prin schimb izotopic între trei fluide

M. ZAHARIA, O. MARINESCU şi D. SĂNDULESCU 433—441 Analiza termică diferenţială

S. DEMETRESCU 443—444 Aspecte ale sinterizării unor oxizi de uraniu cu nestoichiometrie avansată

C. POPESCU 445—447 Metode noi de control la captarea şi tratarea gazelor cu conţinut de fluor de la electroliza aluminei

COMITETUL DE REDACŢIE
AL REVISTEI DE CHIMIE

Ing. dr. **I. Moldovan**, redactor responsabil, ing. **Edith Beral**, prof. dr. docent ing. **E. Bratu**, membru corespondent al Academiei Republicii Socialiste România, Laureat al Premiului de Stat, conf. ing. **A. Constantinescu**, ing. **F. Cuiban**, ing. **A. Deaconescu**, acad. prof. dr. **C. Drăgulescu**, ing. **D. Goidea**, ing. **G. Manolescu**, acad. prof. dr. docent ing. **C. D. Neniţescu**, Laureat al Premiului de Stat, prof. dr. docent **I. V. Nicolescu**, ing. **P. Olteanu**, ing. **B. Roşca**, prof. dr. docent ing. **G. C. Suciu**, membru corespondent al Academiei Republicii Socialiste România Laureat al Premiului de Stat, ing. **I. Velea**, prof. dr. docent ing. **M. Zapan**.

Redactor
ing. **Nelia Mihăilă**

Fotografia de pe copertă reprezintă o vedere parţială a fabricii de amoniac din cadrul Combinatului Chimic-Craiova

SCURTE COMUNICĂRI

G. NICOLAU, C. ALBU şi C. BĂLĂIŢĂ: *Compuşi de incluziune ai celulozei cu hidrocarburi aromatice* p. 400

GH. VĂSARU: *Dispozitiv pentru menţinerea automată a nivelului azotului lichid în trapele de răcire* p. 404

N. BĂRBULESCU, G. NICOLAU, Cr. GREFF şi N.DINU: *Compuşi de incluziune ai tioureei cu enamine biciclice.* p. 422

CRONICA
442

AM REŢINUT PENTRU DUMNEAVOASTRĂ...
448—452

DOCUMENTARE
453—456

Combinatul Petrochimic Rîmnicu Vîlcea

PRODUCE:

- clor
- acid clorhidric
- sodă caustică
- butanol
- izobutanol
- 2-etil hexanol
- policlorură de vinil
- lindan

CONTENTS

* * *

New perspectives of the development of the chemical industry in the Fife—Year plan 1971—1975

D. GRIGORIU, M. BOGDAN

The extraction of the catalytic cracking oil in a single equilibrium with sulphur dioxide-heptane and with diethylenglycol.. 393

C. IOVIȚĂ, D. POPA

The adjustable hydrogenation of crotonaldehyde in butyraldehyde and butanol.. 397

I. VODNAR, D. COSTIN, P. JOZSA

The acetylation of the salicylic acid with acetic anhydride on ion exchangers 401

GH. IONIȚĂ, L. CSOMOTANYI, V. PĂRĂUȘANU

The synthesis of glycolethers in basic catalytic process 405

N. PETCOV

New achievements and trends in the electrolysis of the sodium chloride solutions 411

EM. BRATU, A. DIMIAN, O. FLOAREA, R. MIHAIL

The mass and heat transfer during the evaporation of drops in gazeous medium 423

M. PECULEA, M. BOIAN

A bithermic-bibaric installation for separating the deutherium by isotopic exchange between three fluids..... 429

M. ZAHARIA, O. MARINESCU, D. SĂNDULESCU

The differential thermic analysis.... 433

S. DEMETRESCU

Aspects concerning the sinterization of some uranium oxides with advanced non-stoichiometry 443

G. POPESCU

New control methods for the gathering and treatment of gases with fluorine content from the alumina electrolysis..... 445

BRIEF REPORTS

G. NICOLAU, C. ALBU, C. BĂLĂIȚĂ

Inclusion compounds of cellulose with aromatic hydrocarbons 400

GH. VĂSARU

A device for automatically maintaining the level of liquid nitrogen in cooling traps 422

N. BĂRBULESCU, G. NICOLAU, N. DINU

Inclusion compounds of thiourea with bicyclic enamines..... 404

D. Grigoriu, M. Bogdan: **The extraction of the catalytic cracking oil in a single equilibrium with sulphur dioxide-heptane and with diethylenglycol**

The optimum extraction conditions for industrial installations can be observed on the basis of the data obtained at the extraction in a single equilibrium. The extraction of a catalytic cracking oil with sulphur hydroxide-heptane and with diethyleneglycol has been studied in order to obtain some concentrates of bicyclic aromatic hydrocarbons.
The results obtained emphasized the possibility of obtaining the mentioned concentrates as well as the fact that the sulphur dioxide-heptane solvent pair is much more effective than diethyleneglycol.

Rev. Chim. **20**, 1969, nr. 7, p. 393
D.C. 665.644.2:66.061.5

C. Ioviță, D. Popa: **The adjustable hydrogenation of crotonaldehyde in butyraldehyde and butanol**

The study presents the parameters of the hydrogenation reaction of the crotonic aldehyde for obtaining variable quantities of butyric aldehyde.
It has been found that in determined conditions the butyric aldehyde content can be adjusted in the interval 1—30%.

Rev. Chim. **20**, 1969, nr. 7, p. 397
D.C. 547.381:542.941

Gh. Ioniță, L. Csomotanyi, V. Părăușanu: **The synthesis of glycolethers in basic catalytic process**

The synthesis of glycolethers in basic catalytic process from ethylene oxide and aliphatic alcohols $C_1—C_4$ has been studied. The optimum conditions have been established for the development of reactions and some technical and economic considerations have been made concerning the production-scale use of this process.

Rev. Chim. **20**, 1969, nr. 7, p. 405
D.C. 547.421.2.

N. Petcov: **New achievements and trends in the electrolysis of the sodium chloride solutions**

The paper outlines on the basis of literature data and prospectuses of some constructive firms the worldwide development of chlorine industry and the new trends towards increasing the productivity of the electrolysers and reducing the electric power and mercury consumption.
The characteristics in tabular form and a description of some electrolyser types more commonly used are described.

Rev. Chim. **20**, 1969, nr. 7 p. 411
D.C. 661.418

Em. Bratu, A. Dimian, O. Floarea, R. Mihail: **The mass and heat transfer during the evaporation of drops in gaseous medium**

The industrial operations based on the evaporation of liquid drops (atomizing for instance) require the knowledge of the kinetic equation specific to the considered case, for scale-transposition purposes. An experimental plant allowing to determine the evaporation speed has been worked out. The installation, based on an optical principle, achieves a 40-times increase of the drop, making it possible to obtain a satisfactory accuracy for dimensioning.
The determinations made with the proposed installation correspond in the known cases to the usual theoretical correlations such as those of Ranz and Marshall.

Rev. Chim., **20**, 1969, nr. 7, p. 423
D.C. 66.015.23/.24

M. Peculea, M. Boian: **A bithermic-bibaric installation for separating the deutherium by isotopic exchange between three fluids**

The results are given of experiments carried out in a pilot plant for isotopic separation in bithermic-bibaric system based on an isotopic exchange process between three fluids, namely water-water vapours-hydrogen.
The efficiency of the isotopic exchange process — as a function of the thermodynamic parameters — has been determined in anticipation. Associated with the displacement with temperature of the equilibrium of exchange reaction it allowed to work out an isotopic separation process at two temperatures (bithermic) and two pressures (bibaric).
The main characteristics of such an installation — its separation capacity — has been determined experimentally as a function of temperature and pressure differences between the two columns. The validity of the equations describing the development of the process has also been checked.

Rev. Chim. **20**, 1969, nr. 7, p. 429
D.C. 546.11.02.2

СОДЕРЖАНИЕ

* * *

Новые перспективы развития химической промышленности в пятилетнем плане 1971—1975

Д. ГРИГОРИУ, М, БОГДАН

Экстрагирование нефти каталитического крекинга в одном равновесии с двуокисью серы-гептаном и диэтиленгликолем 393

К. ИОВИЦЭ, Д. ПОПА

Регулируемое гидрирование кротонового альдегида в бутировом альдегиде и в бутаноле..... 405

И. ВОДНАР, Д. КОСТИН, П. ЖОЗСА

Ацетилирование салициловой кислоты уксусным ангидридом на ионообменниках 497

Г. ИОНИЦЭ, Л. ЧОМОНТАНИЙ, В. ПЭРЭУШАНУ

Синтез гликольэффиров в щелочном каталитическом процессе 401

Н. ПЕТКОВ

Достижения и новые стремления в электролизе растворов хлористого натрия 411

ЭМ. БРАТУ, А. ДАМИАН, О. ФЛОАРЯ, Р. МИХАИЛ

Перемещение массы и теплоты при испарении капель в газовой среде..... 423

М. ПЕКУЛЯ, М. БОЯН

Битерм-бибарная установка для отделения деутерия путем изотопного обмена между тремя флюидами 429

М. ЗАХАРИЯ, О. МАРИНЕСКУ и Д. СЭНДУЛЕСКУ

Термический дифференциальный анализ 433

С. ДЕМЕТРЕСКУ

Аспекты по синтетизированию ряда окисей урания с повышенной нестоихиметрией..... 443

К. ПОПЕСКУ

Новые методы по контролю при улавливании и обработке газов с фторовым содержанием от электролиза глинозема 445

КРАТКИЕ СООБЩЕНИЯ

Г. НИКОЛАУ, К. АЛБУ, К. БЭЛЭИЦЭ

Включительные составные целлюлозы с ароматическими углеводородами 400

Г. ВЭСАРУ

Аппарат для автоматической поддержки уровня жидкого азота в охладительных люках 404

М. БЭРБУЛЕСКУ, Г. НИКОЛАУ, КР. ГРЕФФ и Н. ДИНУ

Включительные составные тиомочевины с бициклическими энаминами..... 422

Д. Григориу, М. Богдан: **Экстрагирование нефти каталитического крекинга в одном равновесии с двуокисью серы-гептаном и диэтиленгликолем**

Наблюдение за оптимальным условием экстрагирования для промышленных установок можно производить на основание данных полученных при экстракции в одном равновесии.
В вышеуказанном смысле изучали экстрагирование нефти каталического крекинга гидроксидом серы-гептаном и диэтилгликолем, преследуя получение ряда двуциклических ароматических углеводородных концентратов.
Полученные концентраты открывают возможность получения упомянутых концентратов, а также и тот факт что пара растворителей двуокись серы-гептан, более эффективна чем диэтилленгликоль.

Rev. Chim. **20,** 1969, nr. 6, p. 439
Д.К. 665.644.2;66.061.5

К. Иовицэ, Д. Попа: **Регулируемое гидрирование кротонового альдегида в бутировом альдегиде и в бутаноле**

В этом изучении причодят параметры реакции по гидрированию кротонового альдегида для получения различного количества бутирового альдегида. Констатируют что в определенных условиях, содержание бутирового альдегида может быть отрегулировано в интервале 1—30%.

Rev. Chim. **20,** 1969, nr. 6, p. 397
Д.К. 547.381:542-941

Г. Ионицэ, Л. Чомотаний, В. Пэрэушану: **Синтез гликольэффиров в щелочном каталитическом процессе.**
Изучали синтез гликолеров в щелочном каталитическом процессе из окиси этилена и алифатических спиртов C_1—C_4. Установили оптимальные условия по прохождению реакции и технико-экономические соображения в отношении внедрения этого процесса в производство.

Rev. Chim. **20,** 1969, nr. 7, p. 405
Д.К. 547.421.2

Н. Петков: **Достижения и новые стремления в электролизе растворов хлористого натрия.**
В этой статье намечается, на основание литературных данных и проспектов ряда конструкторских фирм, развитие в мировом маштабе хлорной промышленности и новые стремления по увеличению производительности электролизоров, снижение расхода электроэнергии и ртутного оснащения. Приводят в виде таблиц характеристики и описываются в общих чертах типы наиболее распространенных на практике электролизоров.

Rev. Chim. **20,** 1969, nr. 7, p. 411
Д.К. 661.418

Эм. Брату, А. Дамиан, О. Флоаря, Р. Михаил: **Перемещение массы и теплоты при испарении капель в газовой среде.**
Промышленные операции которые имеют в основе испарение жидких капель (атомизирование напр.) предписывают для переноса масштаба, знание кинетического объемного уравнения для данного случая. Для этой цели была разработана опытная установка, которая дае. возможность определить скорость испарения. Установка основанная на оптическом принципе достигает увеличения × 40 капли, позволяя получить таким образом удовлетворительную точность для размеров. Определения произведенные предлагаемой установкой соответствуют в известных случаях обычным теоретическим корреляциям, например Ранца и Маршалла.

Rev. Chim. **20,** 1969, nr. 7, p. 423
Д.К. 66.015.23/.24

М. Пекуля, М. Боян: **Битерм-бибарная установка для отделения деутерия путем изотопного обмена между тремя флюидами**
Приводятся экспериментальные результаты полученные на опытной установке, по изотопному отделению битерм-бибарной системой, имеющем в основе процесс изотопного обмена между тремя флюидами, а именно: вода-водяной пар водород. Установили предварительно эффективность процесса изотопного обмена в зависимости от термодинамических параметров и ассоциируя ее с перемещением температуры равновесия обменной реакции достигли способ изотопного отделения при двух температурах (битерм) и двух давлениях (бибар). Основная характеристика такой устдановки, ее отелительная способность, была определена экспериментально в зависимости от разницы температуры и давления между двумя колоннами, проверяя в то же время достоверность уравнении которые показывают прохождение процесса.

Rev. Chim. **20,** 1969, nr. 7, p. 429
Д.К. 546.11.02.2

INHALT

* * *

Neue Entwicklungsperspectiven der Chemieindustrie im Fünfjahrplan 1971—1975

D. GRIGORIU, M. BOGDAN

Extraktion des Petroleums durch katalytisches Kracken in einem einzigen Gleichgewicht mit Schwefeldioxyd — Heptan und mit Diäthylenglykol 393

C. IOVIȚĂ, D. POPA

Gelenkte Hydrierung des Krotonaldehyds in Butyraldehyd und Butanol..... 397

I. VODNAR, D. COSTIN, P. JOZSA

Azetylisierung der Salizylsäure mit Azetanhydrid auf Ionenaustauscher 401

GH. IONIȚĂ, L. CSOMOTANYI
V. PĂRĂUȘANU

Synthese des Glykoläthers in basischen katalytischen Prozessen 405

N. PETCOV

Neue Leistungen und Tendenzen in der Elektrolyse der Natriumchloridlösungen. 411

EM. BRATU, A. DIMIAN, O. FLOAREA,
R. MIHAIL

Massen- und Wärmeübertragung bei der Tropfenverdampfung in gasförmigen Medien 423

M. PECULEA, M. BOIAN

Bitherm-Bibar-Anlage für die Trennung des Deutriums durch Isotopenaustausch zwischen drei Fluiden 429

M. ZAHARIA, O. MARINESCU,
D. SĂNDULESCU

Thermische Differentialanalyse 433

S. DEMETRESCU

Aspekte der Sinterisierung einiger Uraniumoxyde mit fortgeschrittener Unstöchiometrie 443

C. POPESCU

Neue Kontrollverfahren bei der Gewinnung und Behandlung der Gase mit Fluorgehalt bei der Aluminiumelektrolyse..... 445

KURZREFERATE

G. NICOLAU, C. ALBU, C. BĂLĂIȚĂ

Einschlussverbindungen der Zellulose mit aromatischen Kohlenwasserstoffen.. 400

GH. VĂSARU

Vorrichtung zur automatischen Pegelbeibehaltung des flüssigen Stickstoffs in den Kühlklappen 404

N. BĂRBULESCU, G. NICOLAU, Gr. GREFF,
N. DINU

Einschlussverbindungen des Thioharnstoffs mit bizyklischen Enaminen 422

D. Grigoriu, M. Bogdan: **Extraktion des Petroleums durch katalytisches Kracken in einem einzigen Gleichgewicht mit Schwefeldioxyd — Heptan und mit Diäthylenglykol**

Die Beobachtung der optimalen Extraktionsbedingungen in einer Industrieanlage kann auf Grund der, bei der Extraktion in einem einzigen Gleichgewicht ermittelten Daten durchgeführt werden.
In diesem Sinne untersuchten die Verfasser die Extraktion eines Petroleums durch katalytischen Krackung mit Schwefeldioxyd – Heptan und Diäthylenglykol, wobei die Gewinnung von dizyklischen aromatischen Kohlenwasserstoffkonzentrate verfolgt wurde.
Die erzielten Ergebnisse bestätigen die Möglichkeit solche Konzentrate zu erzielen wie auch die Tatsache dass die Lösungsmittelgruppe Schwefeldioxyd-Heptan wirksamer als Diäthylenglykol ist.

Rev. Chim. **20**, 1969, nr. 7, p. 393
D.K. 665.644.2:66.061.1

C. Ioviță, D. Popa: **Gelenkte Hydrierung des Krotonaldehyds in Butyraldehyd und Butanol**

Es werden die Parameter der Hydrierungsreaktion des Krotonaldehyds im Hinblick auf die Gewinnung verschieden grosser Mengen von Butyraldehyd studiert.
Die Verfasser gelangen zur Schlussfolgerung, dass unter bestimmten Bedingungen der Butyraldehydgehalt zwischen 1—30% reguliert werden kann.

Rev. Chim. **20**, 1969, nr. 7, p. 397
D.K. 547.381:542.941

Gh. Ioniță, L. Csomotanyi, V. Părăușanu: **Synthese des Glykoläthers in basischen katalytischen Prozessen**

Es wurde die Syntehse des Glykoläthers in basischem katalytischem Prozess aus Äthylen und aliphatischen Alkoholen $C_1 - C_4$ studiert.
Auf diese Weise wurden die Optimalbedingungen für den Verlauf der Reaktionen festgelegt und technisch-wirtschaftliche Erwägungen in bezug auf die Einführung dieses Prozesses in die Produktion aufgestellt.

Rev. Chim. **20**, 1969, nr. 7, p. 405
D.K. 547.421.2

N. Petcov: **Neue Leistungen und Tendenzen in der Elektrolyse der Natriumchloridlösungen**

Auf Grund der Daten aus der Fachliteratur und der Prospekte einiger Herstellerfirmen wurde die Entwicklung der Chlorindustrie auf Weltebene, wie auch der neue Trend zur Steigerung der Produktivität der Elektrolysatoren und zur Senkung des Kraftstromverbrauchs und des Quecksliberbestands umrissen. In Form von Tabellen werden die Charakteristiken angeführt und kurz einige der meistverbreitetsten Elektrolysatoren beschrieben.

Rev. Chim. **20**, 1969, nr. 7, p. 411
D.K. 661.418

Em. Bratu, A. Dimian, O. Floarea, R. Mihail: **Massen- und Wärmeübertragung bei der Tropfenverdampfung in gasförmigem Medien**

Die industriellen Operationen, die auf der Verdampfung der flüssigen Tropfen (z.B. Atomisierung) beruhen, erfordert die masstabgetreue Übertragung der, für den angenommenen Fall spezifischen kinetischen Gleichung.
Zu diesem Zweck wurde eine Versuchsanlage entwickelt, die die Bestimmung der Verdampfungsgeschwindigkeit ermöglicht. Diese, auf einem optischen Prinzip fussende Anlage, gestattet eine 40fache Vergrösserung der Tropfen und somit eine entsprechende Präzision der Grössenbewertung.
Die mit Hilfe der vorgeschlagenen Anlage vorgenommenen Bestimmungen entsprechen den herkömmlichen theoretischen Korrelationen, wie z.B. der von Ranz und Marschall vorgeschlagenen Methoden.

Rev. Chim. **20**, 1969, nr. 7, p. 423
D.K. 66.015.23/.24

M. Peculea, M. Boian: **Bitherm-Bibar-Anlage für die Trennung des Deutriums durch Isotopenaustausch zwischen drei Fluiden**

Es werden die experimentellen Ergebnisse dargelegt, die an einer Versuchsanlage für die Isotopentrennung in einem Bitherm-Bibarsystem erzielt wurden. Dieses System beruht auf einen Isotopenaustausch zwischen drei Fluiden, bzw. Wasser – Wasserdampf – Wasserstoff.
Der Wirkungsgrad des Isotopenaustausches wurde im Verhältnis zu den thermodynamischen Parametern vorausbestimmt. In Verbindung mit der Temperaturverlagerung des Gleichgewichts der Austauschreaktion konnte ein Verfahren der isotopischen Trennung bei zwei Temperaturen (Bitherm) und zwei Drucken (Bibar) entwickelt werden.
Das Hauptkennzeichen einer solchen Anlage, die Trennungsleistung, wurde experimentell im Verhältnis zu den Temperaturunterschieden und den Druckunterschiedenen zwischen den beiden Kolonnen ermittelt.
Gleichzeitig wurde auch die Gültigkeit der Gleichungen für die Bestimmung des Prozessverlaufs überprüft.

Rev. Chim. **20**, 1969, nr. 7, p. 429
D.K. 546.11.02.2

SOMMAIRE

* * *

Nouvelles perspectives du développment de l'industrie chimiques dans le quinquinal 1971—1975

D. GRIGORIU, M. BOGDAN

L'extraction du pétrole de cracking catalytique dans un seul équilibre avec bioxyde de soufre-heptane et diéthylène-glycol 393

C. IOVIȚĂ, D. POPA

L'hydrogénation réglable du crotonaldéhyde en butyraldéhyde et butanol..... 397

I. VODNAR, D. COSTIN, P. JOZSA

L'acétilation de l'acide salicylique avec l'anhydride acétique sur échangeurs d'ions 401

GH. IONIȚĂ, L. CSOMOTANYI, V. PĂRĂUȘANU

La synthèse des glycol-éthers en processus catalytique basique 405

N. PETCOV

Réalisations et tendances nouvelles dans l'électrolyse des solutions de chlorure de sodium 411

EM. BRATU, A, DIMIAN, O. FLOREA, R. MIHAIL

Transfert de masse et de chaleur à l'évaporation des gouttes en milieu gazeux 423

M. PECULEA, M. BOIAN

Installation bitherme-bibare pour la séparation du deutérium par échange isotopique entre trois fluides 429

M. ZAHARIA, O. MARINESCU, D. SĂNDULESCU

L'analyse thermique différentielle.. 433

S. DEMETRESCU

Aspects de la sintérisation de certains oxydes d'uranium à nonstoéchiométrie avancée 443

C. POPESCU

Méthodes nouvelles pour le captage et le traitement des gaz à teneur de fluore résultés de l'électrolyse de l'alumine..... 445

BRÈVES COMMUNICATIONS

G. NICOLAU, C. ALBU, C. BĂLĂIȚĂ

Composés d'inclusion de la cellulose avec des hydrocarbures aromatiques.... 400

GH· VĂSARU

Dispositif pour le maintien automatique du niveaux de l'azote liquide dans les trappes de refroidissement..... 404

N. BĂRBULESCU, G. NICOLAU, G. GREFF N. DINU

Composés d'inclusion de la thiourée avec des énamines bicycliques..... 422

D. Grigoriu, M. Bogdan: **L'extraction du pétrole de cracking catalytique dans un seul équilibre avec bioxyde de soufre-heptane et diéthylène-glycol**

L'observation des conditions optimums d'extraction pour les installations industrielles peut s'effectuer sur la base des données obtenues à l'extraction dans un seul équilibre.
On a étudié à cet effet l'extraction d'un pétrole de cracking catalytique avec hydroxyde de soufre-heptane et avec diéthylèneglycol, en vue d'obtenir des concentrés d'hydrocarbures aromatiques bicycliques. Les résultats obtenus font ressortir la possibilité d'obtenir les concentrés mentionnés ainsi que le fait que la paire de solvants bioxyde de soufre-heptane est beaucoup plus efficace que le diéthylèneglycol.

Rev. Chim. **20,** 1969, nr. 7, p. 393
C.D. 665. 644.2:66.061.5

C. Ioviță, D. Popa: **L'hydrogénation réglable du crotonaldéhyde en butyraldéhyde et butanol**

L'étude présente les paramètres de la réaction d'hydrogénation de l'aldéhyde crotonique visant à obtenir des quantités variables d'aldéhyde butyrique.
On constate que dans les conditions déterminées, la teneur en aldéhyde butyrique peut être réglée dans l'intervalle 1—30%.

Rev. Chim. **20,** 1969 nr. 7 p. 397
C.D. 547.381:542.941

Gh. Ioniță, L. Csomotanyi, V. Părăușanu: **La synthèse des glycol-éthers en processus catalytique basique**

On a étudié la synthèse des glycol-éthers en processus catalytique basique à partir d'éthylène et alcools aliphatiques $C_1 - C_4$. Après avoir établi les conditions optimums pour le déroulement des actions, on a fait également quelques considérations techniques et économiques relatives à la mise en production de ce processus.

Rev. Chim. **20,** 1969, nr. 7, p. 405
C.D.547.421.2

N. Petcov: **Réalisations et tendances nouvelles dans l'électrolyse des solutions de chlorure de sodium**

Dans cet article on a esquissé sur la base des données fournies par la littérature et les prospectus de plusieurs firmes constructrices, le développement sur le plan mondial de l'industrie du chlore et les tendances nouvelles à l'accroissement de la productivité des électrolyseurs, à la réduction de la consommation d'énergie électrique et le mercure.
On présente sous forme de tableau les caractéristiques et on débuit sommairement certains types d'électrolyseurs plus répandus dans la pratique.

Rev. Chim. **20,** 1969, nr. 7, p. 411
C.D. 661.418

Em. Bratu, A. Dimian, O. Florea, R. Mihail: **Transfert de masse et de chaleur à l'évaporation des gouttes en milieu gazeux**

Le opérations industrielles basées sur l'évaporation des gouttes liquides (par exemple l'atomisation) requièrent en vue des transpositions à l'échelle la connaissance de l'équation cynétique spécifique du cas considéré.
A cet effet, on a mis au point une installation expérimentale qui permet de déterminer la vitesse d'évaporation. L'installation, basée sur un principe optique, réalise une augmentation de 40 fois de la goutte, ce qui permet d'obtenir des précisions satisfaisantes pour établir les dimensions.
Les déterminations effectuées à l'aide de l'installation proposée correspondent dans les cas connus aux corrélations théoriques usuelles, comme par exemple, celles de Ranz et Marschall.

Rev. Chim. **20,** 1969, nr. 7, p. 423
C.D. 66.015.23/.24

M. Peculea, M. Boian: **Installation bitherme-bibare pour la séparation du deutérium par échange isotopique entre trois fluides**

On présente les résultats expérimentaux obtenus sur une installation pilote de séparation isotopique, en systhème bitherme-bibare, ayant à la base un processus d'échange isotopiques entre trois fluides, respectivement l'eau — la vapeur — l'hydrogène.
L'efficacité du processus d'échange isotopique en fonction des paramètres thermodynamiques a été déterminé de facon anticipée. Associée au déplacement avec la température de l'équilibre de la réaction d'échange, elle a permis de réaliser un procédé de séparation isotopique à deux températures (bitherme) et à deux pressions (bibare).
La caractéristique principale d'une telle installation — sa capacité de séparation a été déterminée par voie expérimentale, en fonction des différences de température et de pression entre les deux colonnes. On a déterminé en même temps la valabilité des équations qui décrivent le déroulement du processus.

Rev. Chim. **20,** 1969, nr. 7, p. 429
C.D. 546.11.02.2

NOI PERSPECTIVE
DE DEZVOLTARE ALE INDUSTRIEI CHIMICE ÎN CINCINALUL 1971—1975

Cu un sentiment de profund interes și satisfacție, întregul popor român întîmpină evenimentele deosebit de importante, cel de al X-lea Congres al Partidului Comunist Român și aniversarea a 25 de ani de la eliberarea țării noastre de sub jugul fascist, evenimente ce se desfășoară pe fundalul unor mari acțiuni pentru întărirea unității mișcării comuniste și muncitorești internaționale.

Proiectul de Directive al Congresului al X-lea al Partidului Comunist Român privind planul cincinal pe anii 1971—1975 și liniile directoare de dezvoltare a economiei naționale pe perioada 1976—1980, scoate în evidență nivelul de dezvoltare la care a ajuns în prezent economia națională, precum și aportul și rolul fiecărei ramuri industriale de dezvoltare armonioasă a întregii economii.

De asemenea, documentele Congresului al X-lea, prin amploarea problematicei, prin profunzimea și spiritul inovator, relevă de pe acum însemnătatea Congresului al X-lea în dezvoltarea României socialiste, în ridicarea pe o treaptă nouă, superioară, a vastului proces de desăvîrșire a construcției socialiste.

Bilanțul realizărilor în primii trei ani ai actualului cincinal arată că planul cincinal se îndeplinește cu succes, obținîndu-se progrese însemnate în toate sectoarele.

Ritmul mediu anual de dezvoltare al industriei în perioada menționată a fost de 12,3% față de 10,8% cît s-a prevăzut în cincinal pentru acești ani, realizîndu-se astfel o producție suplimentară de circa 20 miliarde lei. Producția industrială a anului 1968 este mai mare decît cea obținută în cursul primului plan cincinal 1951—1955.

Progrese simțitoare în creșterea și intensificarea producției a înregistrat și agricultura, unde folosirea metodelor agrotehnice moderne a determinat depășirea producției globale agricole.

Prin realizările obținute în industrie și agricultură, în toate ramurile producției materiale, venitul național a crescut, el fiind în anul 1968 cu 26% mai mare decît în anul 1965; ritmul mediu anual de creștere a venitului național, de la 8%, a fost superior celui prevăzut pe primii trei ani din planul cincinal.

În acest impresionant tablou al realizărilor și perspectivei economiei noastre, industria chimică ocupă un loc deosebit de important. Este consecința firească a realizării în țara noastră a unei industrii moderne și diversificate, a unei agriculturi științific organizată, de neconceput fără o puternică industrie chimică.

Valorificînd la un nivel superior importantele resurse ale țării, industria chimică, cea mai dinamică ramură industrială, a realizat în anul 1968 o producție care a depășit cu 75% nivelul anului 1965.

Această ramură industrială, căreia i s-au alocat o cincime din totalul investițiilor industriale, a realizat în perioada 1966—1968 un ritm mediu anual de 19,5%, în timp ce ritmul mediu anual de creștere a producției pe întreaga industrie a fost de 12,3%.

Cu un volum al producției globale de aproape două ori și jumătate mai mare decît realizările anului 1965, industria chimică din România va prezenta la sfîrșitul acestui cincinal o structură a producției larg diversificată, în cadrul căreia se regăsesc toate subramurile chimiei moderne, capabile să asigure cerințele variate de produse chimice ale economiei noastre.

Principiile care vor sta la baza dezvoltării industriei chimice în cincinalul viitor, conform proiectului de Directive sînt: „Industria chimică trebuie să ocupe un loc principal în dezvoltarea economiei, ținînd seama de materiile prime existente în țară, de cerințele crescînde de produse chimice pentru consumul intern și de posibilitățile de export pe care le creează".

Acest lucru trebuie considerat ca una din cele mai valoroase indicații din proiectul de Directive, prin faptul că industria chimică, prin eficiența sa economică mare și productivitate ridicată, face parte din ramurile care hotărăsc întreaga dezvoltare a economiei naționale.

Legat de acesta se desprind două aspecte principale. Pe de o parte, dezvoltarea și diversificarea producției chimice pentru crearea bazei de materii prime și de chimicale necesare realizării ritmului de dezvoltare prevăzut pentru celelalte ramuri industriale, iar pe de altă parte, specializarea în anumite domenii în care există condiții favorabile de dezvoltare a unei producții cu eficiență sporită la export.

Producția industriei chimice în perioada 1971—1975 va fi astfel orientată, încît să asigure treptat necesarul integral de îngrășăminte și alte substanțe chimice pentru agricultură, principalele sortimente de fire și fibre chimice, de cauciuc sintetic, coloranți, materiale plastice.

Documentele Congresului al X-lea menționează că și în viitor, în cadrul industriei chimice se va acorda prioritate petrochimiei, care poate satisface în mai mare măsură necesitățile unei economii complexe și care permite creșterea volumului și eficienței exportului.

Paralel cu creșterea industriei chimice de bază, se va dezvolta și diversifica, chimia fină și de mic tonaj, organizîndu-se în acest scop o industrie proprie de peste 250 de produse auxiliare și catalizatori, atît pentru uz intern cît și pentru export.

Producția industriei chimice va crește pînă în anul 1975 cu 85—92%, într-un ritm mediu anual de 13—14%, îndeosebi pe baza chimizării gazului metan, a fracțiunilor petroliere și a sării.

Pentru asigurarea ritmului de dezvoltare al industriei chimice de 13—14% prevăzut în proiectul de Directive, acesteia i-a fost alocată o pătrime din volumul investițiilor industriale, respectiv un volum de două ori mai mare decît realizările preliminare pentru actualul cincinal. Din acest volum 55% sînt destinate dezvoltării industriei petrochimice.

Avînd în vedere realizările deosebit de importante ce se pot obține în agricultură, unde introducerea îngrășămintelor chimice și a produselor noi pentru combaterea dăunătorilor sînt factori de mare însemnătate în lupta pentru creșterea producției de hîrtie, un accent deosebit s-a pus pe construirea și punerea în funcțiune a unor noi capacități de producție, de îngrășăminte chimice, care, la nivelul anului 1975, va crește de peste două ori față de realizările preliminate pentru anul 1970.

O dată cu creșterea producției de îngrășăminte se va lărgi și gama de produse pentru combaterea dăunătorilor cum sînt insectofungicidele Sevin, Captan, Faltan, polisulfură de bariu, pentaclornitrobenzen și altele.

Producerea unor cantități sporite de îngrășăminte chimice, insectofungicide și ierbicide, va asigura realizarea unui progres însemnat în procesul de chimizare complexă a agriculturii. Cantitatea de îngrășăminte, de exemplu, ce se va folosi în agricultură la nivelul anului 1975, va reveni la circa 180—190 kg/ha teren arabil, vii și livezi față de 59 kg/ha preliminat în prezent.

Pentru lărgirea utilizării materialelor plastice ca înlocuitoare a metalelor și lemnului, proiectul de Directive prevede dezvoltarea producției acestora de aproape două ori. În cadrul acestei dezvoltări, nomenclatorul materialelor plastice fabricate în țară se va întregi cu noi tipuri de sortimente.

Creșterea producției de cauciuc sintetic la finele anului 1975, între 100—126% față de anul 1970, are la bază lărgirea sortimentului prin fabricarea unui nou tip de cauciuc, cauciucul butadien — stirenic.

O altă subramură importantă a industriei chimice, care urmează să aducă în viitorul cincinal o contribuție însemnată la dezvoltarea producției bunurilor de consum, datorită calității și marei lor rentabilități, este aceea a firelor și fibrelor chimice. Pentru a asigura o creștere a producției acestora pînă la 97% față de previziunile anului 1970, se va repartiza acestui sector circa 15% din volumul total de investiții al industriei chimice.

Volumul comerțului exterior pe ansamblul industriei în viitorul cincinal va crește cu 40—45% față de perioada 1966—1970. În cazul industriei chimice, creșterea exportului, fiind o condiție determinantă pentru realizarea importurilor necesare satisfacerii cererilor sporite de materii prime, materiale, utilaje și instalații pentru dezvoltarea acestei industrii, constituie una din principalele preocupări ale conducerii Ministerului Industriei Chimice, în viitorul cincinal.

În acest scop, se are în vedere profilarea unui număr de 16 întreprinderi și instalații pe producție destinată exclusiv sau în cea mai mare parte exportului.

Orientarea exportului se va face spre produsele pentru care există condiții favorabile de fabricare și posibilități avantajoase de desfacere pe piața externă.

Ridicarea productivității muncii și reducerea cheltuielilor materiale în industria chimică, definite în proiectul de Directive ca factori esențiali ai sporirii eficienței economice, sînt legate în primul rînd de introducerea tehnicii moderne în toate compartimentele de producție, de continua ridicare a calificării cadrelor. Se prevede pentru anul 1975 o creștere a productivității muncii cu 43% față de anul 1970.

Acumularea unei bogate experiențe de către lucrătorii din industria chimică în ultimii ani a stimulat activitatea de cercetare, asigurînd un potențial tehnic și uman, cu care această industrie pornește în următorul cincinal.

Dat fiind faptul că: „contribuția efectivă a științei la soluționarea sarcinilor construcției socialiste este indisolubil legată de devansarea prin cercetare a nevoilor producției și a altor sectoare de activitate", se va acorda o mare atenție valorificării rezultatelor obținute în cercetarea proprie. Pentru aceasta, se preconizează ca în cincinalul următor să se construiască circa 80 de instalații pe bază de noi tehnologii românești, rezultat al cercetărilor efectuate de către institutele din cadrul Ministerului Industriei Chimice.

O dată cu planul cincinal pe anii 1971—1975 se va elabora și schița program a dezvoltării economiei naționale pînă în anul 1980, care prevede o creștere a producției industriale de 2—2,3 ori față de anul 1970, accentul punîndu-se în continuare pe dezvoltarea ramurilor cheie ale economiei naționale prime.

Se vor spori eforturile pentru dezvoltarea acelor ramuri și sectoare ale industriei care, în situația specifică țării noastre, asigură un înalt grad de prelucrare și valorificare a materiilor prime.

La sfîrșitul deceniului viitor, se prevede că, volumul producției realizat de industria chimică, va fi de 2,5 ori mai mare decît cel din anul 1970. Pentru aceasta, proiectul de Directive prevede că dezvoltarea industriei chimice „va fi orientată cu precădere spre extinderea petrochimiei, spre creșterea producției de fire și fibre sintetice, materiale plastice, îngrășăminte, produse sodice, spre dezvoltarea chimiei fine. Ea va trebui să contribuie în măsură sporită la lărgirea bazei de materii prime a economiei, la realizarea unei game variate de produse pentru înlocuirea materialelor deficitare; va asigura nevoile de îngrășăminte și necesarul de alte produse destinate chimizării agriculturii".

În înfăptuirea vastului program de dezvoltare a economiei naționale, lucrătorii din industria chimică nu-și precupețesc nici un efort pentru promovarea continuă a progresului în această importantă ramură industrială, contribuind prin aceasta la înfăptuirea hotărîrilor partidului de industrializare socialistă a țării, la continua întărire a sistemului socialist mondial.

D. Grigoriu și M. Bogdan

MŰSZAKI KÖNYVTÁR

EXTRACȚIA PETROLULUI DE CRACARE CATALITICĂ, ÎNTR-UN SINGUR ECHILIBRU CU BIOXID DE SULF-HEPTAN ȘI CU DIETILENGLICOL

În vederea realizării unui proces de extracție a fracțiunilor industriale, trebuie cunoscute în primul rînd rezultatele ce pot fi obținute într-un singur echilibru, care arată efectul variației parametrilor procesului asupra calității și cantității produselor. Totodată, aceste date oferă posibilitatea alegerii condițiilor optime de extracție, limitînd numărul experimentărilor care trebuie efectuate ulterior în instalații-pilot sau semiindustriale.

În sensul celor arătate, în scopul obținerii unor concentrate de hidrocarburi aromatice biciclice, s-a studiat extracția unui petrol de cracare catalitică (tabela 1) cu bioxid de sulf-heptan și dietilenglicol

Tabela 1

PRINCIPALELE CARACTERISTICI ALE PETROLULUI DE CRACARE CATALITICĂ

Densitate la 20°C	0,8620
Alchilnaftaline (cromatografic), % gr.	9,9
Rest aromatice, % gr.	36,6
Total aromatice, % gr.	46,5
Limite de distilare, °C	
inițial	200
final	300
Greutate moleculară	173

singur, prima pereche de solvenți fiind cunoscută ca cea mai indicată, iar dietilenglicolul singur ca cel mai puțin eficace pentru separarea hidrocarburilor alchilnaftalenice de cele alchilbenzenice [4]. În analizele redate în lucrare, conținutul de alchilnaftaline determinat cromatografic se referă la termenii pentru care s-a dispus de etaloane, și anume naftalină, α-, β-metilnaftalină și dimetilnaftaline. Este evident însă că în restul hidrocarburilor aromatice, calculate prin diferență față de conținutul total de aromatice (determinat prin metoda ASTM mD 1319/1961 și convertit în % gr.), mai sînt cuprinse și alte hidrocarburi alchilnaftalenice, mai grele, care fierb în limitele de distilație ale materiei prime [2].

1. Extracția cu bioxid de sulf — heptan

Aparatura utilizată în acest scop este aceea uzual folosită la extracția discontinuă într-un singur echilibru [1, 6] și descrisă într-o publicație anterioară [3]. Temperatura a fost în toate cazurile —25°C, rația de solvent principal (SO_2) a variat de la 1/1 la 9/1, iar aceea de solvent secundar (heptan) de la zero la 1/1. Rezultatele obținute sînt redate în tabelele 2, 3 și 4.

În toate bilanțurile de materiale întocmite, pierderile (de circa 1,5% gr.) au fost incluse în randamentul de extract. În tabele, prin rafinat, respectiv extract, cu heptan se înțelege produsul din care s-a îndepărtat numai solventul principal. Rafinatul, respectiv extractul, fără heptan, reprezintă numai amestecul de hidrocarburi din aceste produse, din care s-au îndepărtat ambii solvenți. Rațiile de solvenți sînt întotdeauna exprimate prin raportul în greutate față de amestecul supus extracției.

Datele din aceste tabele arată că mărirea rației de bioxid de sulf la rație constantă de heptan duce la:

— creșterea selectivității separării alchilnaftalinelor (determinate cromatografic) de restul aromaticelor, ca și a selectivității separării aromaticelor totale de hidrocarburile parafinice;

— scăderea concentrației alchilnaftalinelor în rafinat și extract;

— scăderea randamentului de rafinat;

— creșterea recuperării hidrocarburilor aromatice biciclice.

La rația constantă de bioxid de sulf, mărirea rației de heptan determină:

— creșterea selectivității separării alchilnaftalinelor (determinate cromatografic) de restul aromaticelor;

— creșterea concentrației alchilnaftalinelor în rafinat și extract;

— creșterea randamentului de rafinat;

— scăderea recuperării alchilnaftalinelor.

Cifrele din tabelele menționate confirmă faptul cunoscut că extracția cu doi solvenți (bioxid de sulf-heptan) este mai eficientă decît aceea cu un singur solvent (bioxid de sulf). Totodată, datele prezentate arată că selectivitatea separării aromaticelor totale de hidrocarburile parafinice este de aproximativ 3—4 ori mai mare decît selectivitatea separării alchilnaftalinelor de alchilbenzeni.

Constatările menționate confirmă întrutotul rezultatele obținute la studiul separării unor indivizi chimici atît ca sens, cît și ca ordin de mărime [3].

2. Extracția cu dietilenglicol

S-au efectuat experimentări în condițiile menționate în brevete pentru extracția cu dietilenglicol

Tabela 2

SOLVENTARE DISCONTINUĂ CU BIOXID DE SULF (FĂRĂ HEPTAN)

Materia primă: Petrol de cracare catalitică

Temperatura: —25°C

Raţie SO_2/materie primă gr.	Conţinut de SO_2, % gr.		Rafinat			Extract					Randament, % gr.		Selectivitate alchilnaftaline	Selectivitate total aromatice
	soluţie rafinat	soluţie extract	alchilnaftaline (cromatografic), % gr.	rest aromatice, % gr.	total aromatice, % gr.	alchilnaftaline (cromatografic), % gr.	rest aromatice, % gr.	total aromatice, % gr.	recuperare ** alchilnaftaline, % gr.	recuperare ** total aromatice, % gr.	rafinat	extract*		
1/1	20,8	81,4	5,4	33,5	38,9	24,9	60,9	85,8	48,5	32,1	82,4	17,6	2,51	9,3
2/1	18,2	85,0	3,2	26,7	29,9	25,6	61,4	87,0	78,0	56,6	69,5	30,5	3,49	15,6
4/1	15,3	90,8	1,5	19,8	21,3	24,0	60,0	84,0	91,0	70,4	60,7	39,3	5,25	19,3
6/1	14,1	92,6	1,0	18,0	19,0	23,3	59,2	82,5	94,5	76,5	57,2	42,8	7,00	21,0
9/1	12,4	94,3	0,6	13,0	13,6	22,6	58,1	80,7	97,8	82,5	55,3	44,7	8,55	26,5

* Inclusiv pierderi (în jur de 1,5% gr.).
** S-a raportat la suma produselor din rafinat şi extract.

Tabela 3

SOLVENTAREA DISCONTINUĂ CU BIOXID DE SULF ŞI *n*-HEPTAN

Materie primă: Petrol de cracare catalitică

Temperatura: —25°C

Raţie *n*-heptan/materie primă (greutate): 0,5/1

Raţie SO_2/materie primă gr.	Conţinut de SO_2, % gr.		Conţinut de heptan, % gr.		Rafinat			Extract					Randamente, % gr.					Selectivitate alchilnaftaline
	soluţie rafinat	soluţie extract	rafinat cu heptan	extract cu heptan	alchilnaftaline (cromatografic), % gr.	rest aromatice, % gr.	total aromatice, % gr.	alchilnaftaline (cromatografic), % gr.	rest aromatice, % gr.	total aromatice, % gr.	recuperare ** alchilnaftaline, % gr.	recuperare ** total aromatice, % gr.	cu heptan rafinat	cu heptan extract	cu heptan pierderi	fără heptan rafinat	fără heptan extract*	
1/1	17,9	82,9	32,0	4,2	5,9	33,9	39,8	30,1	65,0	95,1	47,0	28,9	89,5	8,8	1,7	85,5	14,5	2,72
2/1	16,2	86,2	33,0	6,0	3,8	30,1	33,9	29,7	63,9	93,6	71,0	48,5	79,5	18,3	2,2	76,1	23,9	3,69
4/1	14,4	91,7	35,0	9,1	2,3	27,5	29,8	28,6	63,7	92,3	82,5	54,9	77,0	21,0	2,0	72,0	28,0	5,45
6/1	13,0	92,8	36,5	12,0	1,35	22,65	24,0	27,8	63,2	91,0	92,6	67,9	69,6	27,9	2,5	64,3	35,7	7,30
9/1	10,7	94,7	38,0	13,5	0,9	18,7	19,6	26,8	62,7	89,5	95,0	73,6	66,9	31,0	2,1	62,0	38,0	8,91

* Inclusiv pierderi (în jur de 1,5% gr.).
** S-a raportat la suma produselor din rafinat şi extract.

Tabela 4

SOLVENTAREA DISCONTINUĂ CU BIOXID DE SULF ŞI *n*-HEPTAN

Materie primă: Petrol de cracare catalitică
Temperatura: —25°C
Raţia *n*-heptan/materie primă (greutate): 1,0/1

Raţie SO_2/materie primă, gr.	Conţinut de SO_2, % gr.		Conţinut de heptan, % gr.		Rafinat			Extract					Randamente, % gr.					Selectivitate alchil-naftaline
	soluţie rafinat	soluţie extract	rafinat cu heptan	extract cu heptan	alchil-naftaline (cromatografic), % gr.	rest aromatice, % gr.	total aromatice, % gr.	alchil-naftaline (cromatografic), % gr.	rest aromatice, % gr.	total aromatice, % gr.	recuperare**		cu heptan			fără heptan		
											alchil-naftaline, % gr.	total aromatice, % gr.	rafinat	extract	pierderi	rafinat	extract *	
1/1	16,2	85,0	50,0	5,7	6,5	36,1	42,6	33,0	66,0	99,0	35,1	19,7	94,4	4,6	1,0	90,5	9,5	2,82
2/1	15,5	90,5	51,0	7,2	4,7	35,9	40,6	32,0	64,3	96,3	50,5	26,5	91,7	7,0	1,3	86,8	13,2	3,81
4/1	13,4	93,2	52,2	10,0	3,0	34,0	37,0	31,3	63,0	94,3	74,2	41,8	86,5	12,1	1,4	78,9	22,0	5,61
6/1	11,9	94,0	53,7	13,0	1,8	28,2	30,0	30,6	62,5	93,1	87,5	54,6	81,5	16,9	1,6	72,0	28,0	7,60
9/1	9,7	95,3	54,9	15,0	1,2	22,6	23,8	29,7	62,0	91,7	93,0	66,0	78,0	20,5	1,5	66,5	33,5	9,20

* Inclusiv pierderi (în jur de 1,5% gr.).
** S-a raportat la suma produselor din rafinat şi extract.

Tabela 5

EXTRACŢIE DISCONTINUĂ CU DIETILENGLICOL (DEG)

Materia primă: Petrol de cracare catalitică
Conţinutul de apă în solvent: 10% gr.
Temperatura: 150°C

Raţie DEG/materie primă, gr.	Conţinut DEG, % gr.		Rafinat			Extract					Randamente, % gr.			Selectivitate alchilnaftaline	Selectivitate aromatice totale
	soluţie rafinat	soluţie extract	alchil-naftaline (cromatografic), % gr.	rest aromatice, % gr.	total aromatice, % gr.	alchil-naftaline (cromatografic), % gr.	rest aromatice, % gr.	total aromatice, % gr.	recuperare *		rafinat	extract	pierderi		
									alchil-naftaline, % gr.	total aromatice, % gr.					
1/1	3,1	95,1	8,8	36,2	45,0	26,0	60,5	86,5	13,6	9,4	95,0	3,3	1,7	1,56	7,88
4/1	3,0	96,6	6,4	34,6	41,0	25,4	60,4	85,8	40,0	25,5	85,9	12,2	1,9	2,18	8,75
6/1	2,9	97,2	5,4	32,9	38,3	25,1	59,9	85,0	49,5	30,2	82,9	15,3	1,8	2,55	9,10
9/1	2,8	97,7	4,1	30,9	35,0	24,8	59,2	84,0	64,0	38,7	78,0	20,0	2,0	3,20	9,70

* S-a raportat la suma produselor din rafinat şi extract.

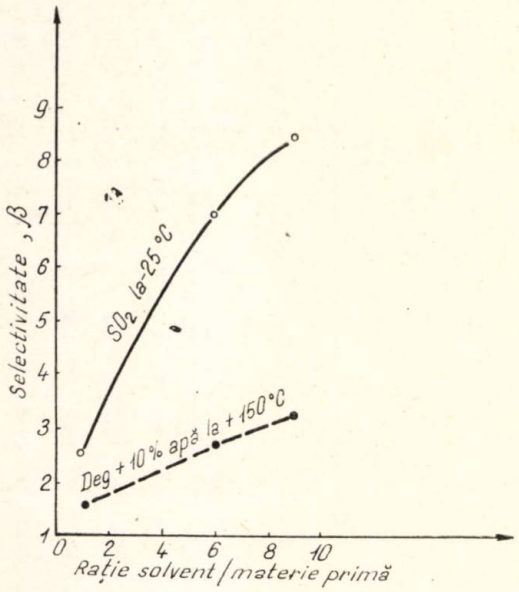


Fig. 1. Selectitatea β la extracţia alchilnaftalinelor cu bioxid de sulf şi cu dietilenglicol.

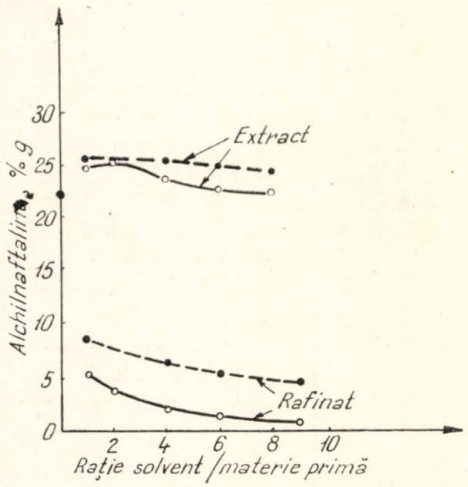


Fig. 2. Concentraţia alchilnaftalinelor în rafinat şi extract:
——— SO_2 (temperatură = − 25°C); — — — DEG + 10% apă (temperatura = 150°C).

(150°C şi 10% apă în solvent) [5], în scopul obţinerii unor cifre de referinţă. Rezultatele obţinute sînt prezentate în tabela 5.

Comparînd datele rezultate la extracţia cu bioxid de sulf (fără heptan)* cu acelea obţinute cu dietilenglicol, se constată următoarele diferenţe mai importante:

— selectivitatea separării hidrocarburilor alchilnaftalenice (determinate cromatografic) de restul hidrocarburilor aromatice, este, pentru aceeaşi raţie

* Acestea sînt mai dezavantajoase decît acelea rezultate la extracţia cu perechea: bioxid de sulf — heptan.

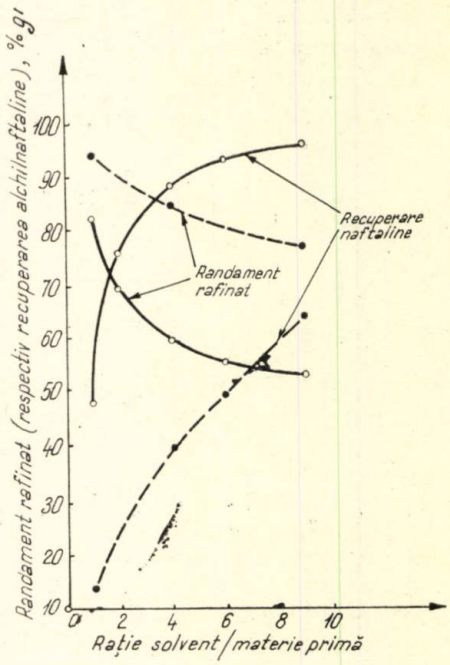


Fig. 3. Randamentul de rafinat şi recuperarea naftalinelor:
——— SO_2 (temperatura = − 25°C); — — — DEG + 10% apă (temperatura = 145°C).

de solvent, sensibil mai mare în cazul extracţiei cu bioxid de sulf (fig. 1);

— concentraţia alchilnaftalinelor în extract şi rafinat este, la aceeaşi raţie de solvent, mai mică în cazul extracţiei cu bioxid de sulf; diferenţele cele mai mari se observă însă la rafinat (fig. 2);

— randamentul de rafinat este mai mic şi recuperarea alchilnaftalinelor este mai mare, la o raţie dată de solvent, cînd se foloseşte ca solvent bioxidul de sulf (fig. 3), ceea ce demonstrează puterea de solvire sensibil mai mare a acestui solvent.

Aceste constatări sînt, de asemenea, în concordanţă cu rezultatele obţinute la studiul extracţiei unor indivizi chimici [4]. Mai mult, datele obţinute la extracţia în contracurent cu bioxid de sulf şi cu dietilenglicol, atît cu şi fără solvent secundar (fracţiune parafinoasă, din domeniul de fierbere a heptanului), scot şi mai pregnant în evidenţă superioritatea bioxidului de sulf, ca şi eficacitatea mai bună a extracţiei cu doi solvenţi (parţial miscibili) faţă de aceea cu un singur solvent [2].

Bibliografie

1. Alders, L. Liquid – Liquid Extraction Theory and Practice, Elsevier Netherland, 1959.
2. Grigoriu, D. Teză de doctorat, iun. 1967, I.P.G.G., Bucureşti.
3. Grigoriu, D. şi Bogdan, M. În: Rev. Chim. **19**, nr. 2, 1968, p. 82.
4. Grigoriu, D. şi Bogdan, M. În: Rev. Chim. **18**, nr. 11, 1967, p. 661.
5. Papadopoulos, M. N. şi Deal, C. H. Brevet S.U.A. nr. 2999892, 2. IX 1961.
6. Treybal, E. R. Liquid extraction, p. 26, Mc Graw-Hill, New York, 1963.

✧ ✧ ✧

D. Papa și Clara Toviță

HIDROGENAREA CONTROLATĂ A CROTONALDEHIDEI LA BUTIRALDEHIDĂ ȘI BUTANOL

În prezent hidrogenarea crotonaldehidei la butanol este o reacție care se practică pe scară industrială, în cataliza eterogenă, folosind cel mai frecvent catalizatori de cupru. Ea decurge la viteze volumare relativ mari și cu randamente practic totale, în produsul brut regăsindu-se însă întotdeauna, în cantități mici, aldehida butirică.

O dată cu apariția procedeului de oxosinteză a butanolului, procedeul care utilizează aldehida acetică ca materie primă — obținîndu-se ca intermediar aldehida crotonică — și-a pierdut din competitivitate. De asemenea a apărut necesitatea utilizării mai raționale a produselor intermediare ale acestui proces — aldehida crotonică și, în special, cea butirică, ele putînd furniza, datorită reactivității lor deosebite, surse de materie primă pentru o gamă întreagă de produse cu valoare ridicată; acizi, esteri, polialcooli, amine etc.

Studiul care se prezintă are drept scop stabilirea unor condiții convenabile industrial de mărire a randamentului de reacție a hidrogenării aldehidei crotonice în aldehidă butirică, în așa fel în cît cantitatea de butiraldehidă în produsul de hidrogenare să fie reglabilă între anumite limite.

Reacțiile de hidrogenare a crotonaldehidei în butanol au fost studiate din punctul de vedere al echilibrului termodinamic, prin calcularea constantelor respective de către R o s e n b e r g [1], reacția totală fiind:

$$CH_3—CH = CH—CHO + 2\,H_2 \rightarrow CH_3—CH_2—CH_2—CH_2OH \quad (1)$$

Autorul presupune două scheme posibile de realizare a ei:

Schema I

$$\underset{\text{crotonaldehidă}}{CH_3—CH = CH—CHO} + H_2 \rightleftarrows \underset{\text{alcool crotilic}}{CH_3—CH = CH—CH_2OH} \quad (2)$$

$$CH_3—CH = CH—CH_2OH + H_2 \rightleftarrows \underset{\text{alcool crotilic}}{} \rightleftarrows \underset{\text{alcool butilic}}{CH_3—CH_2—CH—CH_2OH} \quad (3)$$

Schema II

$$\underset{\text{crotonaldehidă}}{CH_3—CH = CH—CHO} + H_2 \rightleftarrows \underset{\text{butiraldehidă}}{CH_3—CH_2—CH_2—CHO} \quad (4)$$

$$\underset{\text{butiraldehidă}}{CH_3—CH_2—CH_2—CHO} + H_2 \rightleftarrows \underset{\text{butanol}}{CH_3—CH_2—CH_2—CH_2OH} \quad (5)$$

Pentru hidrogenarea crotonaldehidei la 140—160°C, se demonstrează, pe bază de calcul, că în produsul de reacție trebuie să apară ca produs secundar numai butiraldehida în proporție de circa 0,2% în greutate.

Verificarea calculului termodinamic de către G a r i n [2] confirmă rezultatele anticipate pe bază de calcul. Implicit se demonstrează că reacția se realizează conform schemei II, reacțiile (4,5), viteza de hidrogenare a legăturii duble fiind de circa 30 de ori mai mare decît a carbinolului.

Catalizatorul utilizat, precum și condițiile de reacție sînt apropiate de cele industriale. Autorii utilizează însă un raport crotonaldehidă: hidrogen foarte mare, 20:1 (dublu față de cel care se practică în mod curent) în hidrogen electrolitic.

Încercări de hidrogenare selectivă a crotonaldehidei în aldehidă butirică au fost făcute de R a z u m o v s k i [3], vitezele volumare utilizate fiind însă foarte mici (0,2—2,2 h).

Partea experimentală

Pentru stabilirea datelor care se prezintă, s-a utilizat instalația redată în figura 1. Aceasta constă, în principal, dintr-un saturator care lucrează în regim termic constant, prin fierberea unui produs ușor volatil în mantaua sa, cu scopul de a conferi aldehidei

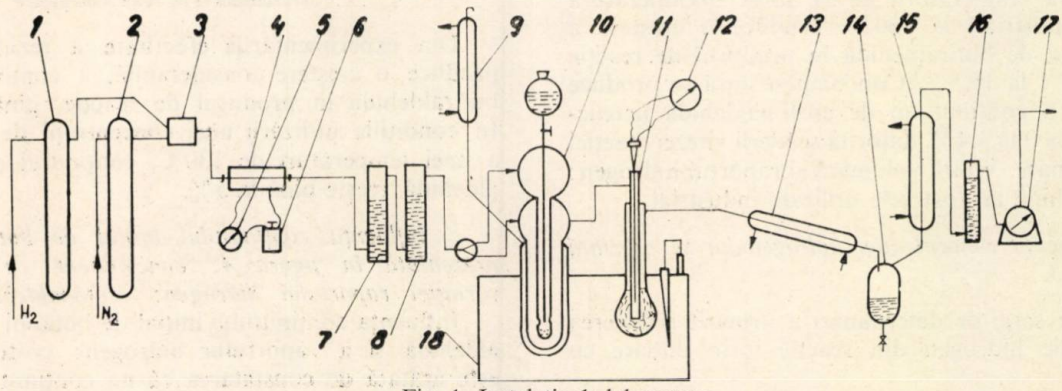


Fig. 1. Instalație de laborator:
1, 2 — flawmetru; *3* — amestecător; *4* — cuptor pentru arderea oxigenului; *5, 12* — indicator de temperatură; *6* — transformator; *7* — coloană cu clorură de calciu; *8* — coloană cu silicagel; *9, 13, 15* — răcitor; *10* — saturator; *11* — reactor; *14* — colector de condensare; *16* — coloană cu cărbune activ; *17* — contor de gaz; *18* — termostat.

crotonice, o tensiune de vapori corespunzătoare unui raport anumit H_2: crotonaldehidă, și un microreactor menținut la temperatură constantă prin scufundare într-un ultratermostat cu ulei. Saturatorul a fost, de asemenea, scufundat în aceeași baie de ulei, pentru a asigura fierberea agentului termic (metanol, etanol).

Hidrogenul utilizat a provenit de la o fabrică de amoniac cu un conținut de: 91% hidrogen, 0,1—0,2% oxigen, restul fiind azot. Oxigenul a fost îndepărtat prin trecerea prealabilă a gazului printr-un cuptor electric la 800°C peste oxidul de cupru, apa formată reținîndu-se în două coloane umplute cu silicagel și clorură de calciu.

Aldehida crotonică folosită a fost, de asemenea, produsă pe scară industrială, cu o concentrație de 93%, restul fiind apă.

Catalizatorul utilizat — oxid de cupru pe suport de diatomită — a fost de tip industrial. S-a lucrat cu 15 cm^3 catalizator sub formă de particule sferice, cu diametrul de circa 0,3 mm. Catalizatorul a fost în prealabil uscat în curent de azot și apoi redus la cupru metalic în curent de hidrogen timp de circa 24 de ore.

Debitul obișnuit de hidrogen a fost de 15 l/h. S-a utilizat tehnica dinamică pe reactor integral.

Produsul de reacție a fost condensat în două refrigerente și colectat într-o trapă introdusă în vas Dewar.

Analiza produsului de reacție s-a făcut:

a. Cromatografic, pe un cromatograf Perkin — Elmer-452, cu o coloană de 1 m, cu celit C_{22} de 0,3, 0,4 mm, cu 26% polietilenglicol — 400. S-a utilizat un detector de conductibilitate termică.

b. Chimic, folosind metoda bromură — bromat pentru dozarea aldehidei crotonice și cea cu hidroxilamină pentru dozarea aldehidei butirice.

În scopul stabilirii condițiilor optime de obținere a unor randamente ridicate de butiraldehidă, s-au efectuat determinări în care s-au variat parametrii de bază ai procesului: temperatura, concentrația hidrogenului, raportul hidrogen: crotonaldehidă în viteza volumară. De asemenea, s-a determinat, influența unui conținut inițial de butanol în aldehida crotonică supusă hidrogenării, în scopul deplasării echilibrului reacției [5] spre stînga.

Rezultatele obținute

a. *Influența temperaturii este prezentată în figura 2.*

Scăderea temperaturii de la 150°C (temperatură folosită industrial) la 130°C, produce o creștere a conținutului de butiraldehidă în produsul de reacție de la circa 1 la 16,5%. Concomitent însă se produce o creștere a conținutului de crotonaldehidă nereacționată de la 0 la 1,4%, datorită scăderii vitezei reacției de hidrogenare. Viteza volumară și raportul hidrogen: crotonaldehidă au fost cele utilizate industrial.

b. *Influența concentrației hidrogenului se prezintă în figura 3*

A doua serie de determinări a urmărit reducerea cantității de hidrogen din reacție, prin diluare cu azot.

Ca termen de comparație s-a utilizat H_2 de 91%, lucrîndu-se apoi cu concentrații de 77, respectiv, 59,5% H_2.

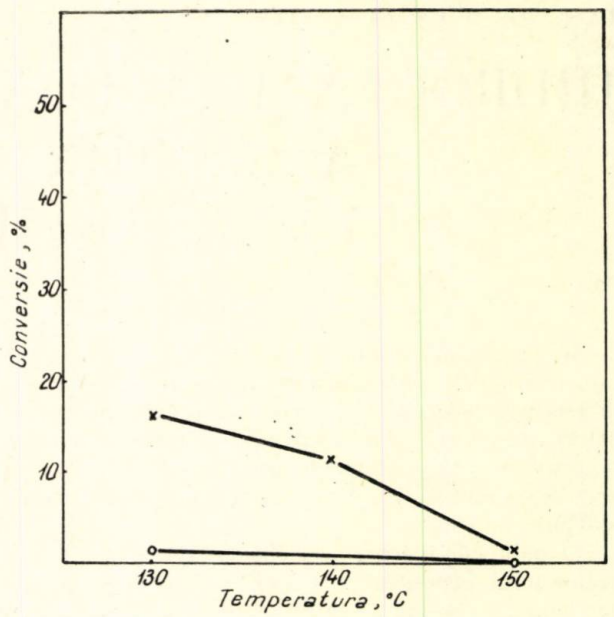


Fig. 2. Influența temperaturii. H_2 — 91%; $W_{H_2} = 1\,000\ h^{-1}$. Raport H_2: crotonaldehidă 10:1:
x — butiraldehidă; *o* — crotonaldehidă.

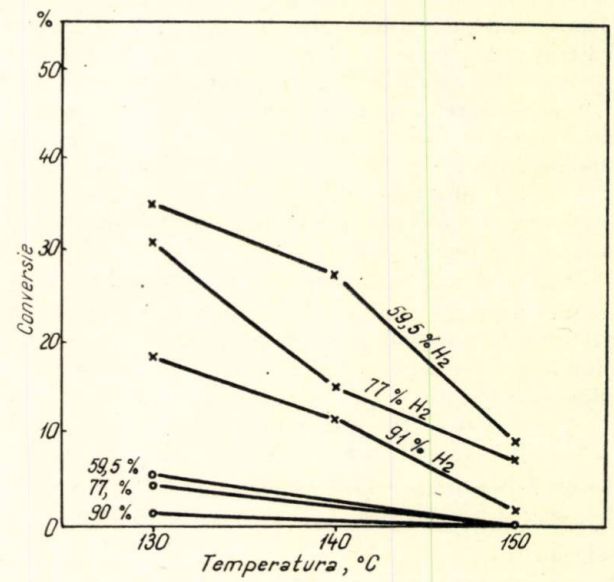


Fig. 3. Influența concentrației hidrogenului. $W = 1\,000\ h^{-1}$. H_2: crotonaldehidă 10:1:
x — butiraldehidă; *o* — crotonaldehidă.

Din experimentările efectuate a rezultat că se produce o creștere considerabilă, a conținutului în butiraldehidă în produsul de reacție, pînă la 35%. În condițiile utilizării unei concentrații de 59,5% și a unei temperaturi de 130°C, conținutul de crotonaldehidă crește pînă la 5%.

c. *Influența conținutului inițial de butanol, este prezentată în figura 4, concomitent cu influența variației raportului hidrogen: crotonaldehidică.*

Influența conținutului inițial de butanol în crotonaldehidă și a raportului hidrogen: crotonaldehidă este arătată de constatarea că un conținut inițial de 10% butanol în crotonaldehidă, care se hidrogenează, ridică mult randamentul în butiraldehidă, la 130°C, fiind practic dublu (30%).

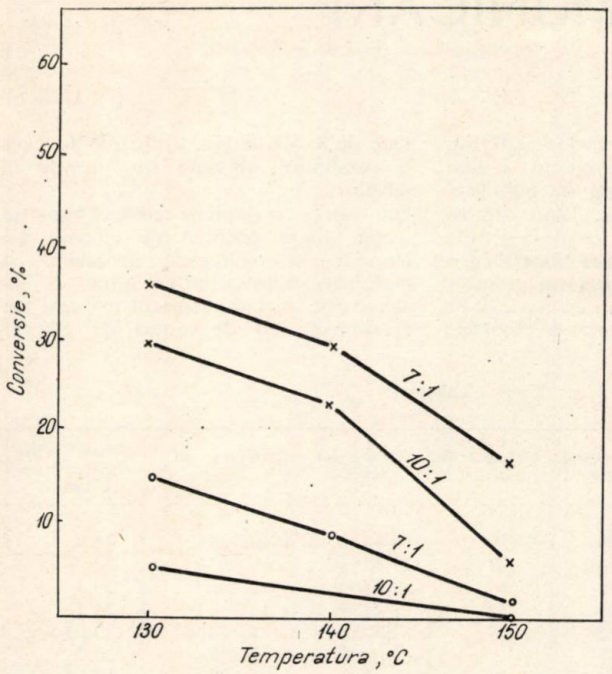


Fig. 4. Influența raportului hidrogen-crotonaldehidă: W = 1 000 h^{-1}; 10% vol. butanol în crotonaldehidă: *x* – butiraldehidă; *o* – crotonaldehidă.

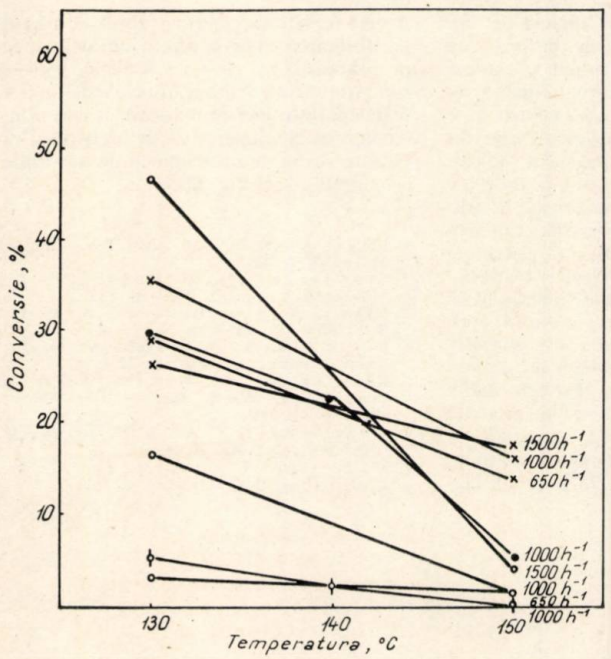


Fig. 5. Influența vitezei volumetrice:
Raport H_2: crotonaldehidă 7:1.10% vol. butanol în crotonaldehidă; *x* – butiraldehidă; *o* – crotonaldehidă
Raport H_2: crotonaldehidă 10: 1; ● – butiraldehidă; ◇ – crotonaldehidă.

Reducerea raportului hidrogen — aldehidă crotonică în produs, produce însă concomitent, o creștere de același ordin de mărime a cantității de crotonaldehidă rămasă nereacționată. Micșorarea raportului s-a realizat prin schimbarea metanolului utilizat în mantaua saturatorului pentru raportul 10:1, cu alcool etilic (raportul 7: 1).

d. *Influența vitezei volumetrice se prezintă în figura 5.*

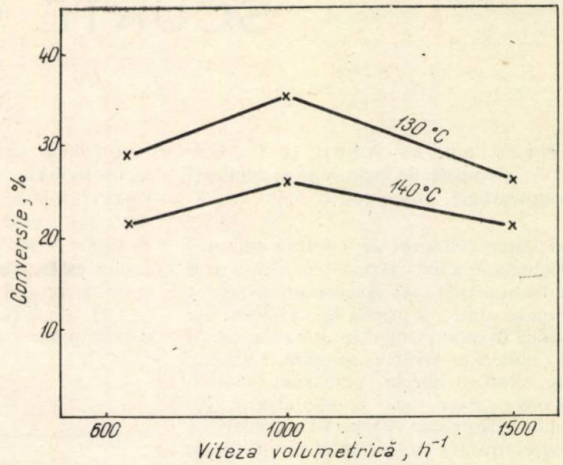


Fig. 6. Variația conținutului de butiraldehidă în funcție de viteza volumetrică la diferite temperaturi.

Datorită efectului pozitiv, scopului urmărit s-a păstrat un conținut inițial de 10% butanol în crotonaldehidă. S-au efectuat determinări atît pentru raportul hidrogen: crotonaldehidă de 7:1, cît și pentru raportul 10:1. Se constată că viteza optimă este de 1 000 h^{-1}.

Vitezele mai reduse micșorează cantitatea de butiraldehidă, iar cele mai ridicate măresc considerabil cantitatea de crotonaldehidă rămasă nereacționată. Utilizarea unor viteze mai reduse este totuși de luat în considerație, datorită faptului că acestea mențin la un nivel scăzut crotonaldehida nereacționată.

e. *Variația conținutului de butiraldehidă, funcție de viteza volumetrică la diferite temperaturi, este redată în figura 6.* Considerînd randamentul de transformare în butiraldehidă, fără a se ține seama de crotonaldehida rămasă nereacționată, se constată un optim pentru o viteză de 1 000 h^{-1}.

Concluzii

Din studiul efectuat, rezultă, că procesul de hidrogenare a crotonaldehidei poate fi condus pentru a se obține cantități variabile și reglabile de butiraldehidă în intervalul 1—30% în produsul de reacție. Pentru aceasta și ținînd cont că este de dorit ca aldehida crotonică nereacționată să fie în cantitate cît mai mică, se recomandă a se hidrogena crotonaldenhida cu un conținut inițial de butanol de pînă la 10% volum. În funcție de cantitatea de butiraldehidă necesară, temperatura de reacție se va varia în limitele 150—130°C. Este recomandabil a se păstra un raport hidrogen: crotonaldehidă de 10:1, pentru a obține un produs de hidrogenare cu o cantitate mică de crotonaldehidă nereacționată.

În funcție de specificul instalațiilor de rectificare existente, cantitatea de butiraldehidă poate fi mărită mai mult scăzînd, o dată cu temperatura, concentrația hidrogenului de la 90 la 60% și micșorînd viteza volumară pînă la 650 h^{-1}.

Bibliografie

1. Rozemberg, N. A. Studiul echilibrului termodinamic al procesului de hidrogenare a crotonaldehidei la butanol. În: J. Prikl. Him. 38, nr. 2, 1965, p. 451—453.
2. Garin, H: Studiul procesului de hidrogenare a crotonaldehidei în alcool butilic pe catalizator de cupru și cupru—nichel. În: J. Prikl. Him., 39, nr. 3, 1966, p. 646—649.
3. Razumanski, S. D. Hidrogenarea selectivă a crotonaldehidei în aldehidă butirică. În: Kim. i Kataliz 8, nr. 3, 1967, p. 572—577.

SCURTE COMUNICĂRI

G. Nicolau, C. Albu şi C. Bălăiţă: **Compuşi de incluziune ai celulozei cu hidrocarburi aromatice**

Capacitatea celulozei de a forma compuşi de incluziune a fost scoasă în evidenţă de o serie de autori [1—4]. Aceştia au constatat că unele din proprietăţile celulozei se modifică în mod evident în urma includerii unor molecule străine, ce sînt reţinute, fixate, între fibrele celulozei. Astfel, Staudinger şi colaboratorii [2] constată creşterea vitezei de acetilare a celulozei tratate în prealabil cu piridină, iar Krässig [1], incluzînd în celuloză benzen, piridină sau acetonă, scoate în evidenţă creşterea capacităţii de reacţie a celulozei astfel tratate. În vederea aceluiaşi scop, s-au preparat compuşi de incluziune ai celulozei cu benzenul de către Bîkov şi colaboratorii [3, 4], care au determinat creşterea capacităţii de absorbţie a unor coloranţi la celuloza tratată cu benzen, faţă de cea obişnuită.

În această lucrare s-a cercetat formarea de compuşi de incluziune între celuloză şi o serie de hidrocarburi aromatice, pentru a se observa dacă şi alte hidrocarburi aromatice din seria benzenului pot fi incluse de către celuloză, dar mai ales pentru a se stabili dacă are loc formarea unui compus de incluziune propriu-zis sau o simplă adsorbţie la suprafaţa fibrelor celulozice.

Se ştie că în compuşii de incluziune raportul molar dintre componenţi este constant, indiferent de raporturile iniţiale, şi depinde numai de dimensiunile moleculelor incluse [7]. De aceea, pentru determinările efectuate s-au ales molecule ale căror dimensiuni să fie apropiate (benzen, toluen, xilen), în aşa fel încît raportul dintre numărul de resturi de glucoză din lanţul celulozic şi hidrocarbura aromatică inclusă să fie practic constant. Pe de altă parte, s-au ales molecule nepolare, care să nu poată forma legături de hidrogen cu grupele — OH celulozice.

Creşterea capacităţii de reacţie a celulozei prin incluziune se explică prin faptul că o parte din grupele — OH din macromolecula de celuloză nu se mai leagă între ele prin punţi de hidrogen, datorită prezenţei moleculelor străine incluse între lanţurile celulozice. Ele rămîn astfel capabile să reacţioneze cu o serie de reactivi caracteristici ai grupelor — OH (de exemplu, anhidrida acetică). Pe de altă parte, creşterea vitezei de absorbţie a unor coloranţi se explică prin creşterea distanţei dintre lanţurile celulozice, datorită prezenţei moleculelor incluse [5, 6].

S-a lucrat cu celuloză de bumbac, în care s-au inclus benzen, toluen şi *o*-xilen, în condiţii de lucru similare, utilizînd un exicator de vid termostatat. Pentru a se obţine incluziunea compuşilor cu care s-a lucrat în condiţii optime, s-a folosit metoda indicată de Frolov şi Bîkov pentru benzen [4] şi care constă în tratarea succesivă a probelor de celuloză uscată în prealabil pînă la greutate constantă, cu apă — alcool — benzen. Probele de celuloză au fost menţinute în apă (4 ore), apoi în alcool etilic (4 ore), în alcool absolut de două ori succesiv (8 ore) şi apoi în benzen, toluen sau *o*-xilen de cîte trei ori (12 ore). Probele astfel tratate au fost apoi aduse la greutate constantă prin eliminarea completă a hidrocarburilor aromatice neincluse, menţinînd probele la 60 sau 75°C şi 75 Hg, timp de 8—48 de ore. Condiţiile de lucru şi rezultatele obţinute sînt trecute în tabela 1.

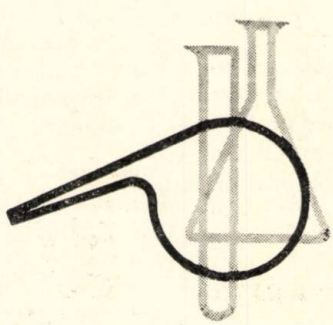
Din rezultatele obţinute reiese că raportul molar dintre resturile de glucoză ale lanţului macromoleculelor de celuloză şi moleculele hidrocarburilor aromatice incluse este practic constant şi egal cu aproximativ 20 de resturi de glucoză pentru o moleculă de hidrocarbură aromatică.

Tabela 1

Nr.	Component inclus	Temperatură, °C	Timpul de uscare, h	Grame cel. iniţială	Grame cel. finală	Raport molar gluc./component inclus
I	benzen	60	36	10,4936	10,7344	21,0
II	benzen	60	8	9,4459	9,6646	20,76
III	toluen	60	16	9,5169	9,7820	20,4
IV	toluen	60	23	11,4285	11,7507	20,2
V	toluen	75	20	7,9950	8,2146	20,65
VI	xilen	75	48	7,0309	7,2586	20,2
VII	xilen	75	20	7,4250	7,6740	19,53

Aceste rezultate confirmă faptul că a avut loc formarea unor compuşi de incluziune propriu-zişi, în care moleculele incluse sînt reţinute între fibrele de celuloză (nu pot fi îndepărtate nici prin uscare la vid timp îndelungat la temperatura de fierbere) şi că nu este vorba de un fenomen de adsorbţie la suprafaţa acestor fibre.

1. Krässig, H. În: Bull. Inst. Text. France, **49**, 1950, p. 47.
2. Staudinger, H. şi Döhle, W. În: Mokromol. Chem., **9**, 1953, p. 188.
3. Bîkov, A. N. şi Pakşver, A. B. În: Koll. Zhur. **19**, 1957, p. 27.
4. Frolov, S. S. şi Bîkov, A. N. În: Khim. Volokna, **6**, 1960, p. 22.
5. Richter, G. A., Herdle, L. E. şi Wechtera, W. E. În: Ind. Eng. Chem., **49**, 1957, p. 907.
6. Angelescu, E. şi Albu, C. În: Analele Univ. Buc. **15**, 1966, p. 96.
7. Angelescu, E. şi Nicolau, G. În: Analele Univ. Buc., **13**, 1964, p. 91.



I. Vodnár, D. Costin şi P. Józsa

ACETILAREA ACIDULUI SALICILIC CU ANHIDRIDĂ ACETICĂ PE SCHIMBĂTORI DE IONI

Acidul acetilsalicilic a fost introdus în terapeutică sub denumirea de aspirină încă din anul 1899, în prezent fiind cel mai răspîndit medicament de sinteză [1]. Este folosit în medicină, datorită proprietăţilor sale antipiretice şi antireumatice, la tratarea reumatismului şi a altor boli.

Acidul acetilsalicilic (aspirina) se obţine, în general, prin acetilarea acidului salicilic cu diferiţi agenţi de acetilare, cum ar fi: clorura de acetil [2—6], anhidrida acetică [7—9], cetena [10] etc.

Acetilarea acidului salicilic se realizează, de obicei, în prezenţa unor catalizatori acizi (H_2SO_4, $POCl_3$, HCl, H_3PO_4) sau bazici (piridină, dimetilanilină etc).

În ţara noastră aspirina se prepară prin acetilarea acidului salicilic cu anhidridă acetică, folosind drept catalizator piridina, care este o substanţă deficitară, costisitoare şi, în acelaşi timp, foarte toxică. Din motivele arătate, s-a considerat că este util să se facă un studiu în vederea obţinerii aspirinei plecînd de la acidul salicilic şi anhidridă acetică, folosind un catalizator netoxic, mai ieftin şi care prezintă avantajul că poate fi separat printr-o simplă decantare de restul soluţiei, şi anume răşinile schimbătoare de cationi.

În studiul întreprins s-a urmărit obţinerea aspirinei prin acetilarea acidului salicilic cu anhidrida acetică, folosind drept catalizator cationitul indigen puternic acid „Vionit CS-2".

Partea experimentală

Metoda de lucru

Experienţele s-au efectuat prin dizolvarea directă a 1 g de acid salicilic în 25 ml anhidridă acetică [0,289 moli/l]. S-a lucrat atît în condiţii statice, cît şi dinamice. S-a urmărit influenţa următorilor parametri: temperatura, cantitatea de catalizator, raportul molar dintre acidul salicilic şi anhidrida acetică şi concentraţia iniţială a acidului salicilic.

În condiţii statice, experienţele au fost efectuate într-un balon cu trei gîturi, prevăzut cu agitator, termometru şi un orificiu pentru luarea probelor. Temperatura s-a menţinut constantă cu ajutorul unui ultratermostat de tip Wobser U_8. La anumite intervale de timp, din proba aflată în lucru s-a scos, cu ajutorul unei pipete, cîte 0,5 ml soluţie şi s-a dozat acidul salicilic printr-o metodă bromometrică [11]. Erorile determinării sînt de 0,5%. S-au efectuat experienţe atît în prezenţa, cît şi în absenţa unor anumite cantităţi din catalizatorul folosit, indicat. Aceasta în scopul de a avea o bază de comparaţie în ceea ce priveşte eficacitatea catalizatorului.

De asemenea, s-au efectuat experienţe în condiţii dinamice de lucru, folosind 11,5 ml catalizator sub forma unei coloane peste care s-au trecut 25 ml dintr-o soluţie preparată din 2 g acid salicilic şi 50 ml anhidridă acetică, la diferite temperaturi. S-a măsurat timpul de trecere peste această coloană a volumului de soluţie care a alcătuit proba, iar în produsul rezultat s-a dozat acidul salicilic rămas nereacţionat [11].

Cationitul indigen „Vionit CS-2" se obţine prin copolimerizarea stirenului cu divinilbenzen şi sulfonarea copolimerului obţinut. Capacitatea de schimb a cationitului este de 5,0 mech/g, granulaţia este cuprinsă între 0,3 şi 0,8 mm, iar greutatea volumetrică variază între 800 şi 900 kg/m^3.

Anhidrida acetică şi acidul salicilic care s-au folosit sînt substanţe de calitate „pentru analiză" obţinute în ţara noastră.

Rezultatele experimentale

Primele experienţe s-au efectuat într-un sistem omogen. Dintre parametri, temperatura a fost cea care s-a studiat prima dată.

În tabela 1 se prezintă datele referitoare la variaţia concentraţiei de acid salicilic în funcţie de timp, la diferite valori de temperatură.

Se poate constata că viteza de formare a aspirinei creşte o dată cu creşterea temperaturii, iar la 95°C reacţia practic se termină după 16 min.

În continuare, s-a urmărit influenţa concentraţiei acidului salicilic asupra procesului de formare a aspirinei. În tabela 2 sînt trecute rezultatele obţinute în experienţele care s-au efectuat cu 0,5; 1; 1,5; şi 2 g de acid salicilic, cantitatea de anhidridă acetică rămînînd constantă, 25 ml.

Datele din tabela 2 arată că, în cazul unei concentraţii iniţiale a probei de 0,1504 moli/l, acetilarea decurge cu o viteză iniţială de 0,0499 moli. l^{-1}. min^{-1}; această valoare creşte la 0,0948 moli. l^{-1}. min^{-1}, la o concentraţie iniţială a probei de 0,5796 moli/l.

În experienţele care urmează, acetilarea s-a făcut în prezenţa cationitului „Vionit CS-2" puternic acid, care a avut rolul de catalizator. Primele experienţe

Tabela 1

VARIAȚIA CONCENTRAȚIEI ACIDULUI SALICILIC ÎN FUNCȚIE DE TEMPERATURĂ

50°C		60°C		70°C		80°C		95°C	
timp, min.	conc., moli/l	timp, min.	conc. moli/1	timp, min.	conc., moli/l	timp, min.	conc., moli/1	timp, min.	conc., moli/1
1	0,2781	3	0,1808	1	0,2412	1	0,1990	0,75	0,09584
3	0,2277	6	0,16126	3	0,17755	2	0,1710	1,5	0,06429
6	0,2070	9	0,15377	9	0,1023	3	0,0912	4	0,02211
9	0,1942	12	0,11727	15	0,03837	5	0,03867	7	0,01017
12	0,1608	20	0,08374	30	0,01374	10	0,0280	12,5	0,00872
15	0,1440	30	0,04677	—	—	20	0,0264	16	0,00583
20	0,1142	40	0,02682	—	—	45	0,0253	20	0,00438
30	0,07704	—	—	—	—	—	—	—	—

Tabela 2

VARIAȚIA CONCENTRAȚIEI ACIDULUI SALICILIC ÎN FUNCȚIE DE TIMP, LA 80°C, LA DIFERITE CONCENTRAȚII INIȚIALE

0,532 g acid salicilic		1g acid salicilic		1,5 g acid salicilic		2 g acid salicilic	
timp, min.	conc. moli/l	timp, min.	conc., moli/l	timp, min.	conc. moli/1	timp, min.	conc., moli/1
0	0,1504	0	0,2896	0	0,4348	0	0,5796
1	0,1005	1	0,1990	1	0,3826	1	0,4848
2	0,0804	2	0,1710	2	0,3780	3	0,4616
3	0,06639	3	0,0912	3	0,3383	5	0,3652
5	0,03853	5	0,03967	5	0,2904	7	0,3234
7	0,01338	10	0,0280	7	0,2553	10	0,2568
10	0,00229	20	0,0264	10	0,2114	15	0,2390
—	—	45	0,0253	15	0,14505	30	0,2245

Tabela 3

VARIAȚIA CONCENTRAȚIEI ACIDULUI SALICILIC ÎN FUNCȚIE DE TIMP, FOLOSIND DIFERITE CANTITĂȚI DE CATALIZATOR

0,5 g cationit		1,5 g cationit		4,5 g cationit	
timp, min	conc., moli/l	timp, min	conc., moli/l	timp, min	conc., moli/l
0	0,2898	0	0,2898	0	0,2898
0,5	0,2579	1	0,2358	1	0,2639
1	0,2171	2	0,2076	2	0,2311
2	0,1735	3	0,1792	3	0,1876
3	0,1437	4	0,1605	4	0,1748
5	0,09055	5	0,1461	6	0,1708
10	0,020	10	0,0920	10	0,1347
16	0,005	16	0,0634	16	0,0971

s-au efectuat la 80°C cu diferite cantități de catalizator. În tabela 3 sînt redate valorile obținute experimental.

Din datele trecute în tabela 3 reiese că viteza de reacție scade o dată cu creșterea cantității de catalizator folosite. Această anomalie poate fi atribuită adsorbției pronunțate a acidului salicilic pe suprafața catalizatorului, ceea ce s-a și dovedit experimental. Prin urmare, folosirea unei cantități prea mari de catalizator în condiții statice de lucru nu se recomandă, deoarece după un timp de reacție de 50 min se observă o hidroliză destul de pronunțată a aspirinei formate. Există, deci, un raport optim între cantitatea de probă luată în lucru și cantitatea de catalizator folosită, și anume: în cazul probelor formate din 1 g acid salicilic

Tabela 4

VARIAȚIA CONVERSIEI ACIDULUI SALICILIC, ÎN FUNCȚIE DE RAPORTUL MOLAR DINTRE ACIDUL SALICILIC ȘI ANHIDRIDA ACETICĂ, LA 85°C

Raportul molar, dintre acidul salicilic și anhidrida acetică	Conc. inițială, moli/l	Fără catalizator		Cu catalizator	
		conc. după 45 min, moli/l	conversia, %	conc. după 45 min, moli/l	conversia, %
1:1,11	4,5248	0,36642	91,91	0,3622	92,89
1:2	3,232	0,2467	92,37	0,18334	94,40
1:3	2,3507	0,14339	93,90	0,01133	96,18

și 25 ml anhidridă acetică, cantitatea optimă de catalizator este de 0,5 g. În asemenea condiții, cantitatea maximă de aspirină ce se obține este mai mare decît în cazul în care nu se folosește catalizator (cu toate că viteza de reacție este ceva mai mică).

La constatări similare s-a ajuns și în urma experiențelor în care raporturile molare dintre acidul salicilic și anhidrida acetică au fost 1:1,11; 1:2 și 1:3, iar cantitatea de catalizator folosită 0,5 g. În tabela 4 sînt prezentate rezultatele obținute în aceste experiențe.

Ultima serie de experiențe s-a efectuat în condiții dinamice de lucru. Rezultatele experimentale sînt trecute în tabela 5.

Din rezultatele cuprinse în tabela 5 reiese că lucrînd la temperatura de 95°C, la un timp de contact de cîteva minute, conversia acidului salicilic la aspirină este de peste 90%.

Tabela 5

VARIAȚIA CONCENTRAȚIEI ACIDULUI SALICILIC ÎN FUNCȚIE DE TIMPUL DE CONTACT, LA DIFERITE VALORI DE TEMPERATURĂ

60°C		80°C		95°C	
timp de contact, min	conc., moli/l	timp de contact, min	conc., moli/l	timp de contact, min	conc., moli/l
0	0,2898	0	0,2898	0	0,2898
2,3	0,2178	2,3	0,05498	3,7	0,08346
5	0,1872	4,6	0,0311	6,4	0,03996
7,82	0,1708	6,2	0,0236	8,7	0,0118
—	—	—	—	13,3	0,00268

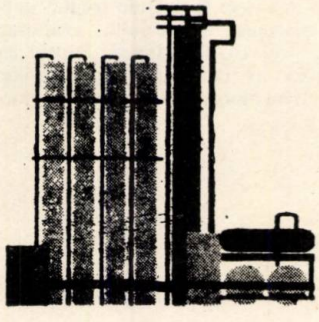
Concluzii

Pe baza rezultatelor obținute în experiențele efectuate în condiții statice și dinamice de lucru, într-un sistem omogen și eterogen, prin care s-a urmărit obținerea aspirinei, se poate constata că temperatura de regim optimă este cuprinsă între 80 și 85°C, iar cantitatea de catalizator folosită nu poate depăși o anumită limită. În caz contrar, viteza de acetilare scade mult, producîndu-se într-o măsură destul de mare și hidroliza aspirinei deja formate.

Cationiții puternic acizi s-au dovedit a fi catalizatori adecvați în procesul de acetilare a acidului salicilic cu anhidrida acetică.

Bibliografie

1. Ciorănescu, E. Medicamente de sinteză, Ed. medicală, București, 1966, p. 124.
2. Wohler, F., Liebig, J. și Kopp, H. În: Ann. der Chem. und. Pharm., **112**, 1859, p. 181.
3. Wöhler, F., Liebig, J. și Kopp, H. În: Ann. der Chem und Pharm., **150**, nr. 10, 1869.
4. Bialobrzeski, M. și Nencki, M. În: Ber. dtsch. Chem. Ges., **30**, 1897, p. 1 776–1 779, 26/7.
5. Dupont, L. F. P. 840371; Z. II 732., 1939.
6. Wöhler, F., Liebig, J. și Kopp, H. În: Ann. der Chem. und Pharm., **87**, 1853, p. 162.
7. Kamlet, J. A.P. 2731492, S.U.A.; Z. 13719, 1961.
8. Erwig, E. În: Ber. dtsch. Chem. Ges., **22**, 1889, p. 1 464.
9. Franchimant, H. În: Ber. dtsch. Chem. Ges., **12**, 1879, p. 2 059.
10. Evanstan, I. În: J. Am. Chem. Soc. **58**, 1936, p. 962.
11. Bauer, K. Analiz. organiceskih soedinenii, Izd. inostrannoi literaturi, Moskva, 1953, p. 253.



SCURTE COMUNICĂRI

Gh. Văsaru: **Dispozitiv pentru menţinerea automată a nivelului azotului lichid în trapele de răcire**

În tehnica vidului şi a purificărilor de gaze la scară de laborator, trapele de răcire cu azot lichid sînt o necesitate. Menţinerea constantă a nivelului azotului lichid în aceste trape prezintă, în multe cazuri, un interes deosebit. În acest scop, au fost elaborate numeroase sisteme de control, mai mult sau mai puţin complicate, care să asigure menţinerea acestui nivel la o valoare dorită [1—14].

Dintre sistemele existente în literatură, s-a ales sistemul preconizat de Feld şi Klein [8] care a fost construit şi experimentat timp de doi ani cu rezultate foarte bune. Dispozitivul are o construcţie simplă, accesibilă oricărui laborator şi menţine automat nivelul azotului lichid, cu o precizie ridicată. Este sigur în funcţionare, neposedînd componente electrice care s-ar putea defecta.

Descrierea dispozitivului

Dispozitivul constă dintr-un termometru cu gaz, legat printr-o capilară la un întrerupător cu mercur, aşa cum reiese din figura 1, unde se prezintă toate detaliile de construcţie, precum şi dimensiunile acestuia. Termometrul — compus din rezervoarele *A* şi *E* — este în prealabil umplut cu aer uscat, după care se introduce mercurul. Astfel, aerul uscat este izolat de aerul atmosferic. Rezervorul *B* este prevăzut cu conducta *D*, care se termină cu o îngustare *C* şi o tăietură sub un unghi de aproximativ 90° şi o conductă *F* umplută cu un amestec de iod 1% şi cărbune activ, pentru reţinerea vaporilor de mercur antrenaţi de azotul evaporat din rezervorul cu azot lichid. Diametrul capilarei de legătură a celor trei rezervoare este de 1 mm.

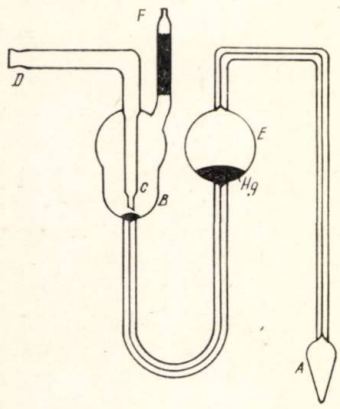


Fig. 1. Dispozitiv pentru menţinerea automată a nivelului azotului lichid în trapele de răcire (dimensiunile sînt date în mm):

A, *E*, *B* — rezervoarele dispozitivului; *D*, *C*, *F* conductele pentru evacuarea azotului evaporat; Hg — mercur.

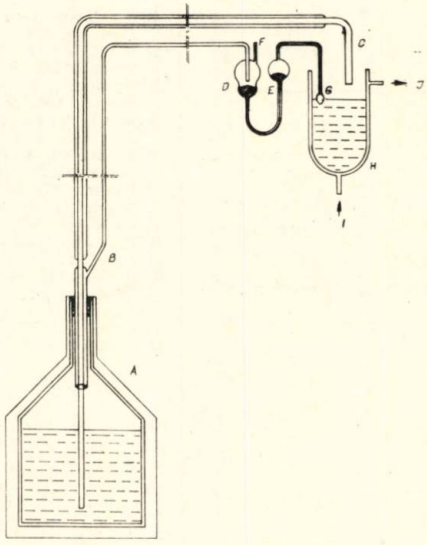


Fig. 2. Schema de cuplare a dispozitivului: *A* — rezervorul cu azot lichid; *B*,*D*,*F* — conducta pentru evacuarea azotului evaporat; *C* — conducta de alimentare a trapei cu azot lichid; *D*,*E*,*G* — rezervoarele dispozitivului; *H* — trapa de răcire; *I*, *J* — intrarea, respectiv ieşirea gazului de purificat.

Modul de cuplare a dispozitivului la trapa cu azot lichid, dintr-un circuit de purificare şi rezervorul de alimentare a acestei trape, este arătat în figura 2. Legăturile se fac cu ajutorul unor conducte de sticlă cu diametrul de 6—8 mm, conducta de alimentare a trapei cu azot lichid fiind prevăzută cu o cămaşă vidată, pentru o mai bună protecţie termică.

Modul de funcţionare

Rezervorul *A* al dispozitivului, prezentat în figura 1, se montează în imediata vecinătate a nivelului ales al azotului lichid din trapă. Pe măsură ce azotul lichid din trapă se evaporă (deci nivelul azotului lichid scade), aerul uscat din rezervorul *A* se dilată şi împinge mercurul din rezervorul *E* în rezervorul *B* (fig. 1). În acest fel, nivelul mercurului în rezervorul *B* creşte şi închide treptat conducta de evacuare a azotului evaporat din rezervorul cu azot lichid; azotul care se evaporă în continuare în rezervorul *A* (fig. 2) nu mai are pe unde ieşi în atmosferă, linia *B*, *D*, *F* fiind blocată de mercur. Astfel, se creează o presiune suplimentară care face ca azotul din rezervorul *A* să fie împins prin tubul *C* în trapa *H* (fig. 2). Transportul de azot lichid se face atîta timp, cît nivelul din trapă revine la valoarea iniţială. În această stare, datorită faptului că aerul uscat din rezervorul *A* (fig. 1) se contractă, din cauza vecinătăţii azotului lichid, nivelul mercurului din rezervorul *B* va scădea şi va deschide orificiul *C* de evacuare a azotului gazos, aşa că excesul va ieşi pe aici şi filtrat de vaporii de mercur prin *F* în atmosferă. Scăzînd, deci, presiunea azotului gazos din rezervorul cu azot lichid, alimentarea trapei se întrerupe automat. Acest proces se repetă ciclic pînă la epuizarea azotului lichid din rezervor; rezervorul cu azot lichid epuizat se înlocuieşte apoi, dacă este cazul, cu un rezervor plin.

Concluzii

Dispozitivul lucrează foarte constant, aşa că fluctuaţiile nivelului de azot lichid din trapă sînt foarte mici (± 1 mm). El nu este afectat de eventuale întreruperi de curent, întrucît nu are nici o componentă electrică. Este economic, deoarece nu necesită nici presiuni externe şi nici elemente electrice de încălzire pentru transferul azotului lichid din rezervor în trapă.

Introducerea şi generalizarea acestui dispozitiv în laboratoarele din ţara noastră ar permite eliberarea personalului de supraveghere continuă a acestor trape şi ar asigura mai precis şi automat menţinerea constantă a nivelului azotului lichid, ducînd astfel la economie de timp şi la o îmbunătăţire a calităţii experienţelor.

Bibliografie

1. Jones, G. O. În: J. Sci., Instr., 25, 1948, p. 239.
2. Fred, M. S. şi Rauh, E. G. În: Rev. Sci. Instr., **21**, 1950, p. 258.
3. Quinnel, E. H. şi Fritch, A. H. În: Rev. Sci. Instr., **21**, 1950, p. 400.
4. Zweig, B. În: Rev. Sci. Instr., **22**, 1951, p.431.
5. Lounsbury, M. În: Rev. Sci. Instr., **22**, 1951, p. 533.
6. Wexler, A. şi Corak, W. S. În: Rev. Sci. Instr., **22**, 1951, p. 941.
7. Williams, W. E. şi Maxwell, E. În: Rev. Sci. Instr., **25**, 1954, p. 111.
8. Feld, M. şi Klein, F. S. În: J. Sci. Instr., **31**, 1954, p. 474.
9. Henshaw, D. E. În: J. Sci. Instr., **34**, 1957, p. 207.
10. Box, G. F. H. şi Walker, M. S. În: J. Sci. Instr., **27**, 1958, p. 314.
11. Thorpe, P. E. şi Marriott, R. W. În: AERE ES/R 1959, p. 2 678.
12. Flinn, I. şi Moore, P. În: J. Sci. Instr., **36**, 1959, p. 374.
13. Miller, L. D. şi Petersen, P.N. În: Vacuum, **9**, 1959, p. 231.
14. Chadwich, J. şi Taylor, K. J. În: AERE — M, 1960, p. 696.

Gh. Ioniță, L. Csomotanyi și V. Părăușanu

SINTEZA GLICOLETERILOR ÎN PROCES CATALITIC BAZIC. II.

Sinteza catalitică a glicoleterilor a preocupat cercetătorii încă de la începutul apariției oxidului de etilenă ca produs comercial de mare răspîndire, deoarece reacția cu alcoolii, prin deschiderea ciclului oxiranic, a fost sursa cea mai economică de obținere a lor.

În S.U.A. s-au folosit încă din anul 1936 acizii anorganici pentru cataliza etoxilării alcoolilor și, în special, acizii sulfuric, clorhidric sau fosforic [1]. Mai tîrziu s-au folosit și acidul percloric [2], acizii *p*-toluensulfonic, benzensulfonic [3], cloracetic și sulfacetic, precum și acidul picric [4].

În afară de acizi drept catalizatori se pot utiliza bazele, (hidroxizii alcalini [5] și aminele organice [6]) și sărurile (cloruri de Al, Zn, Fe, Mg, sulfați de K, Na, Zn, Al, Ni, Cr, [7] alumosilicați neutri sau acizi [1], săruri de bor, kiselgur și caolin). În ultimul timp s-au folosit și cationiți puternic acizi de tip stirenic [8] la temperaturi joase.

Catalizatorii puternic acizi (H_2SO_4), folosiți de la temperatura ambiantă pînă la 200°C, nu prezintă importanță, deoarece se obțin conversii și randamente mici în produse utile, iar produsele secundare rezultă în cantități mari: 30% poliglicoli, 17% diglicoleteri etc. Folosirea hidroxisilicaților și a aminelor nu prezintă, de asemenea, interes din cauza obținerii unor conversii mici în etilenoxid.

K o r n e v a [9] folosește pentru sinteza metilglicolului și a metildiglicolului diverși catalizatori, cum sînt: KOH, H_2SO_4, $C_6H_5N(CH_3)_2$, n-$CH_3C_6H_4$. SO_3H, care se adaugă în cantități de 0,75% în raport cu oxidul de etilenă introdus în sistem. Experimentările s-au efectuat într-o autoclavă inoxidabilă la 150°C timp de 5 ore. S-a dovedit că cei mai buni dintre catalizatorii folosiți au fost KOH și acidul toluensulfonic.

Pentru obținerea etilglicolului, P e t r o v și colaboratorii [10] au folosit drept catalizator, trifluorura de bor în cantități de 0,015% pentru un amestec care conține un exces de alcool etilic de 5 la 1 față de oxidul de etilenă. Randamentul obținut a fost de 80% etilglicol.

Folosirea drept catalizatori a alcoolaților alcalini sau alcalino-teroși, cît și a metalelor respective a dat, de asemenea, rezultate bune [11]. Autorii au lucrat la temperatura de 130°C la o concentrație de 3—6 moli alcool etilic la un mol de etilenoxid și au constatat că viteza reacției este funcție liniară de alcool.

R a b o v s k a i a, R a z u v a e v și M o i s e e v a [12] folosesc, pentru sinteza metil- și etilglicolului în flux continuu, cationit puternic acid. Reacția de eterificare directă a oxidului de etilenă cu alcool metilic și etilic cu ajutorul cationiților are avantajul realizării procesului în flux continuu și la presiune normală. Randamentul în produse utile este de 35—45%.

F r i t z R o l l e [13] folosește, pentru sinteza butilglicolului și butildiglicolului, un reactor tubular de 175 m (prevăzut cu încălzire pe o lungime de 40 m) cu un diametru exterior de 44,5 mm, ce se alimentează cu un amestec de reacție acidulat cu acid fosforic la 160°C. La o viteză volumară de 2 m/s și o presiune de 15—25 atm se obține un randament de 16% butilglicol.

Reacțiile de sinteză se pot exprima prin ecuațiile:

$$R-OH + C_2H_4O \xrightarrow{h_1} \underbrace{R-O-CH_2-CH_2-OH}_{\text{monoglicoleter}} \quad (1)$$

$$R-O-CH_2-CH_2-OH + C_2H_4O \xrightarrow{h_2} \xrightarrow{h_2} \underbrace{R-O-(CH_2-CH_2-O)_2-H}_{\text{diglicoleter}} \quad (2)$$

Ca produse secundare se obțin etilenglicol, polieteri, acetali etc.

Mecanismul de reacție. Prin adiția unei molecule de alcool la etilenoxid are loc scindarea ciclului oxiranic, cu formarea unui complex intermediar, care, rearanjîndu-se, duce la formarea glicoleterului.

Reacția este înceată, bimoleculară, și de ordinul doi, fiind accelerată în prezența catalizatorilor. În proces catalitic bazic reacția poate fi reprezentată prin ecuațiile:

$$C_2H_4O + OH^- \xrightarrow{\text{încet}} HO-CH_2-CH_2-O^- \quad (3)$$

$$HO-CH_2-CH_2-O^- + ROH \xrightarrow{\text{repede}} \xrightarrow{\text{repede}} HO-CH_2-CH_2-OR + OH^- \quad (4)$$

După cercetările mai recente ale lui L e b e d e v și B a r a n o v [14], procesul are loc în două faze, și anume: în prima fază se formează un compus intermediar cu alcoolul, prin intermediul legăturii de hidrogen:

$$R-OH + \underset{\diagdown O \diagup}{CH_2-CH_2} \longrightarrow \underset{\diagdown O \cdots HOR \diagup}{CH_2-CH_2} \quad (5)$$

În faza a doua se formează glicoleterul prin atacul nucleofil al alcoolului asupra compusului intermediar format:

$$R-O-Me + \underset{\diagdown O \diagup}{CH_2-CH_2} \longrightarrow \quad (6)$$

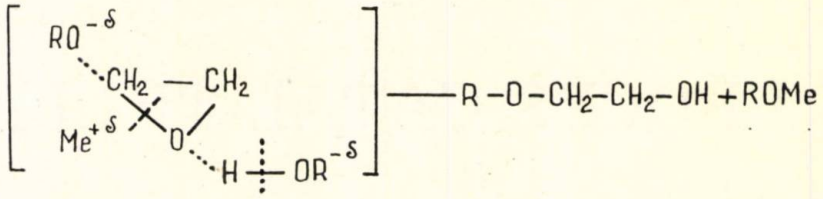
$$\rightarrow R-O-CH_2-CH_2-OH + ROMe$$

unde:

R este un radical alchil $C_1 - C_4$;

Me — un metal alcalin.

În toate cazurile se formează un complex intermediar de forma:



Alcoolatul realizează atacul nucleofil al atomului de carbon al oxidului de etilenă, iar alcoolul dă posibilitatea deschiderii ciclului oxiranic, avînd rolul de reactant electrofil, care interacţionează cu atomul de oxigen al oxidului de etilenă.

Separarea produselor de reacţie. Deoarece în interacţiunea etilenoxidului cu alcoolii alifatici au loc mai multe reacţii, amestecul de reacţie obţinut va conţine ca produse principale monoalchileterii ai monoşi dietilenglicolului, produsele secundare ce se formează, cît şi excesul de alcool şi etilenoxid nereacţionat.

Separarea glicoleterilor din acest amestec se face prin distilare fracţionată. În prima fază se separă excesul de alcool rămas nereacţionat printr-o distilare pe o coloană cu 10—30 tt., după care se separă monoalchileterul monoetilenglicolului. Reziduul ce conţine monoalchileterul dietilenglicolului, etilenglicol şi poliglicoleteri, di- şi trietilenglicol, se distilă sub vid pentru separarea diglicoleterului de restul compuşilor.

Deoarece etilenglicolul formează un amestec azeotrop cu punct de fierbere 108,5°C, ce conţine 26,6% etilenglicol, separarea este foarte dificilă şi se foloseşte distilarea alternativă la presiune atmosferică şi presiune redusă [15, 16].

Pentru separarea glicoleterilor din amestecul de glicoli, F r a n c i s propune extracţia glicolului cu ajutorul unei soluţii apoase de K_2CO_3 25% dintr-o soluţie benzenică de amestec [17]. Stratul benzenic, după îndepărtarea benzenului şi a apei prin distilare, conţine etilenglicol pur. Metoda este simplă şi economică.

Un patent elveţian [18] foloseşte, pentru simplificarea separării polietilenglicolilor de eterii lor, rectificarea esterilor acestor compuşi. Se trec în acetaţi monometileterii octa-, nona- şi decaetilenglicolului prin metode curente de acilare şi prin distilare fracţionată. După saponificarea fracţiunilor obţinute rezultă produse foarte pure.

Un patent britanic [19] foloseşte, pentru separarea glicolului, hidrocarburi aromatice sau terpenice, care formează un amestec azeotrop, cu punct de fierbere mai mic decît al glicoleterului dorit. În acest sens, pentru separarea etilglicolului de glicol se folosesc: pseudocumenul, naftalina, terpinolenul.

Conservarea glicoleterilor. Se ştie că atît di- şi trietilenglicolii, cît şi eterii lor suferă, la 75°C, un proces de autooxidare, cu formare de peroxizi. Pentru a preveni formarea acestor peroxizi, care se pot descompune la temperaturi mai mari de 100°C, producînd explozii şi incendii, L o y d propune inhibarea glicoleterilor prin adaos de hidrazină 0,12% [20]. În acelaşi scop se mai pot folosi şi hidroxialchilaminele sau anumite metale, cum sînt: Cu, Al, Cr sau Ni.

Scopul acestei lucrări a fost studierea obţinerii glicoleterilor în proces catalitic bazic din materii prime indigene.

Rezultatele vor fi comparate cu cele obţinute în proces necatalitic [21] şi se vor formula concluziile tehnico-economice, în vederea elaborării unei tehnologii industriale de fabricare a eterglicolilor.

Rezultatele experimentale. Pentru sinteza glicoleterilor s-au folosit materii prime existente în ţară, şi anume: oxid de etilenă, fabricat la Combinatul petrochimic-Ploieşti, şi alcooli alifatici inferiori, cu caracteristicile indicate în tabela 1.

Drept catalizator s-a folosit hidroxid de sodiu tehnic STAS 98—65.

Încercările de laborator au fost făcute într-o autoclavă de laborator rotativă, cu capacitatea de un litru, prevăzută cu încălzire electrică.

Tabela 1

CARACTERISTICILE MATERIILOR PRIME FOLOSITE LA SINTEZA GLICOLETERILOR

Nr. crt.	Caracteristici	Oxid de etilenă tehnic	Alcool metilic STAS 6552-62	Alcool etilic STAS 4523-54	Alcool *n*-butilic STAS 903-62
1	Densitate relativă	$d_4 = 0{,}896$	$d_{20}^{20} = 0{,}791$	$d_{20}^{20} = 0{,}7904$	$d_{20}^{20} = 0{,}810$
		0,898	0,792	—	0,814
2	Apă, % gr.	0,1	0,5	0,2	0,660
3	Acetaldehidă, % gr.	0,02	—	0,0016	—
4	Titru, % gr.	99,5	—	98,85	—
5	Interval de distilare	90%	99,9%	90%	85%
		10,2—11,2	64,2—65,2	78,4—78,8	114—117,5
6	Aciditate liberă (CH_3COOH)	0,005	—	—	0,02
7	Bioxid de carbon	0,02	—	—	—
8	Reziduu la evaporare	—	0,001	—	0,015
9	Acetonă	—	0,003	—	—
10	Indice de aciditate mg KOH/g produs %	—	0,02	—	—

Tabela 2

Materia primă de etoxilat	Exp. nr.	Raport molar OE/alcool alifatic	Temperatură, °C	Timp, h	Catalizator, NaOH, %	Presiune, atm.	Conversia OE, %	Randament celosolv, %	Reziduu, %
Alcool metilic	1	1/2	120	3	0,2	5—12	99,8	56,1	12,6
	2	1/4	120	3	0,2	7—9	99,8	65,6	5,33
	3	1/6	120	3	0,2	5—8	99,8	85,5	3,82
	4	1/8	120	3	0,2	8—9	99,1	70,55	2,53
	5	1/10	120	3	0,2	7—9	98,5	65,3	3,47
Alcool etilic	6	1/2	120	3	0,2	2—9	88,3	27,5	30,8
	7	1/4	120	3	0,2	2—8	90,2	49,3	12,5
	8	1/6	120	3	0,2	2—8	94,6	68,2	8,9
	9	1/8	120	3	0,2	2—8	96,5	69,3	7,8
	10	1/10	120	3	0,2	2—8	95,0	68,6	6,5
Alcool *n*-butilic	11	1/2	120	3	0,3	1—4	90,2	26,5	30
	12	1/4	120	3	0,3	1—4	92,8	37,68	7,6
	13	1/6	120	3	0,3	2—4	96,7	67,36	6,8
	14	1/8	120	3	0,3	2—4	92,1	50,6	5,0
	15	1/10	120	3	0,3	2—3	90,2	46,8	3,5

Tabela 3

Materia primă de etoxilat	Exp. nr.	Raport molar OE/alcool alifatic	Temperatura, °C	Timp., h	Catal. NaOH, %	Conversia OE, %	Randamentul celosolv, %	Reziduu, %
Alcool metilic	1	1/6	100	3	0,2	65,25	45,15	4,78
	2	1/6	110	3	0,2	70,3	48,3	2,83
	3	1/6	120	3	0,2	99,8	86,3	3,48
	4	1/6	130	3	0,2	68,1	46,74	2,81
Alcool etilic	5	1/6	100	2	0,25	75,8	54,3	8,1
	6	1/6	110	2	0,25	86,2	62,1	8,2
	7	1/6	120	2	0,25	94,1	68,3	8,85
	8	1/6	140	2	0,25	88,3	66,8	8,75
Alcool *n*-butilic	9	1/5	100	2	0,3	92,5	37,2	4,9
	10	1/5	110	2	0,3	92,3	37,5	8,0
	11	1/5	120	2	0,3	95,6	42,2	9,6
	12	1/5	150	2	0,3	92,8	37,7	7,6

Temperatura în autoclavă a fost măsurată prin intermediul unui termocuplu legat la un potențiometru înregistrator. Autoclava a fost prevăzută cu un manometru pentru controlul presiunii și cu un dispozitiv pentru prelevarea probelor. Pentru a reduce pierderile de oxid de etilenă la încărcarea autoclavei, s-a lucrat cu oxid de etilenă înfiolat.

La sfîrșitul reacției s-a determinat conținutul de oxid de etilenă și de apă din produsul obținut. Conținutul amestecului de reacție s-a analizat prin distilare pe o coloană cu umplutură de sticlă.

Influența raportului molar al reactanților. Variind raportul molar al celor două componente: oxid de etilenă și alcooli alifatici, și păstrînd constantă concentrația catalizatorului, se obțin compoziții ale amestecului de reacție, din care s-au determinat randamentele în monoglicoleteri și reziduu. Rezultatele obținute sînt redate în tabela 2.

Din analiza rezultatelor prezentate în tabela 2 se pot trage următoarele concluzii: reacția de etoxilare a alcoolilor alifatici inferiori $C_1 — C_4$ cu oxid de etilenă, în prezență de hidroxid de sodiu tehnic, se produce, într-un timp relativ scurt, la presiuni ce nu depășesc 10—12 atm.

Rapoartele molare cele mai indicate pentru a se obține conversii și randamente maxime în monoglicoleteri sînt: pentru etilenglicol 1/6—1/8, iar pentru metilglicol și butilglicol 1/6.

Conținutul în reziduu este mult mai accentuat la aceleași rapoarte molare la etoxilarea alcoolului etilic decît la alcoolul metilic și *n*-butilic. Conversiile oxidului de etilenă sînt mai mari de 90%, cu excepția unei singure experiențe. Din aceleași date, rezultă, de asemenea, că cele mai bune conversii se obțin la etoxilarea alcoolului metilic.

Influența temperaturii de reacție. S-a studiat influența temperaturii de reacție asupra conversiei oxidului de etilenă și a randamentului în celosolvi. Rezultatele obținute sînt prezentate în tabela 3.

După cum se poate observa, randamentele cele mai bune se obțin atît pentru metilglicol, cît și pentru etilglicol, și butilglicol, la 120°C.

Tabela 4

Materia primă de etoxilat	Exp. nr.	Timp de reacție, min.	Raport molar OE/alcool inferior	Temperatură, °C	Catalizator NaOH, %	Conversia OE, %	Randamentul celosolv, %	Reziduu, %
Alcool metilic	1	45	1/6	120	0,2	88	72,3	3,1
	2	60	1/6	120	0,2	92,3	80,6	3,75
	3	120	1/6	120	0,2	98,5	84,5	3,87
	4	360	1/6	120	0,2	99,2	73,6	4,9
Alcool etilic	5	45	1/6	120	0,25	86,2	58,2	7,3
	6	60	1/6	120	0,25	91,0	63,0	7,8
	7	120	1/6	120	0,25	96	68,1	8,8
	8	360	1/6	120	0,25	97,1	68	9
Alcool *n*-butilic	9	45	1/5	110	0,25	95,2	37,9	8,3
	10	60	1/5	110	0,25	94,1	48,7	8,5
	11	120	1/5	110	0,25	96	54	8,6
	12	360	1/5	110	0,25	97,1	42,3	8,9
	13	480	1/5	110	0,25	98,1	39,5	9,4

Tabela 5

Materia primă de etoxilat	Catalizator NaOH, %	Raport molar OE/alcool alifatic	Temperatură, °C	Timp, min,	Conversia OE, %	Randament celosolv, %	Reziduu, %
Alcool metilic	0,05	1/6	120	120	94,5	89,2	3,12
	0,1	1/6	120	120	93,0	80,8	3,81
	0,2	1/6	120	120	94,2	84,5	3,87
	0,5	1/6	120	120	99,0	92,5	4,0
	1,0	1/6	120	120	99,5	79,3	4,12
Alcool etilic	0,05	1/7	120	120	90,2	63,2	7,4
	0,1	1/7	120	120	95,8	68,2	7,6
	0,2	1/7	120	120	96,1	69,1	7,8
	0,5	1/7	120	120	97,2	66,1	8,2
	1,0	1/7	120	120	97,5	62,3	9,4
Alcool *n*-butilic	0,10	1/7	120	360	93,2	49,6	5,3
	0,2	1/7	120	360	96,2	51,6	5,8
	0,4	1/7	120	360	95,3	49,5	6,2
	0,8	1/7	120	360	93,2	50,0	6,4
	1,0	1/7	120	360	91,5	50,5	6,0

Tabela 6

Nr. crt.	Caracteristici	Alcool metilic recuperat	Alcool etilic recuperat	Alcool *n*-butilic recuperat
1	Densitatea d_{20}^{20}	0,792—0,793	0,790—0,792	0,810—0,814
2	Apă, % gr.	0,4	0,1—0,2	0,400
3	Interval de distilare	95% vol.	90% vol.	85% vol.
		64,8—65,8	78,4—78,8	113—120
4	Aciditate liberă	—	—	0,05
5	Reziduu la evaporare	—	—	0,02
6	Indice de aciditate mg KOH/g produs, %	0,035	—	—
7	Conținut în celosolvi, %	1,8	1,89	0,5

Stabilirea timpului optim de reacție. Timpul de reacție influențează randamentul în celosolv, precum și conversia oxidului de etilenă. În procesul catalitic bazic s-a urmărit influența timpului de reacție între 45 și 360 min pentru metil- și etilglicol și între 45 și 480 min pentru butilglicol. Rezultatele obținute sînt prezentate în tabela 4.

După cum se observă din datele prezentate în tabela 4, rezultă că, o dată cu creșterea timpului de reacție, crește și conversia oxidului de etilenă, dar scade randamentul în celosolv, crescînd concentrația compușilor reziduali.

Timpul optim este de 2 ore atît pentru metilglicol, etilglicol, cît și pentru butilglicol.

Influența concentrației catalizatorului. S-a urmărit variația compoziției amestecului de reacție în funcție de concentrația catalizatorului în procesele catalizate bazic, ceilalți parametri sub care s-a desfășurat

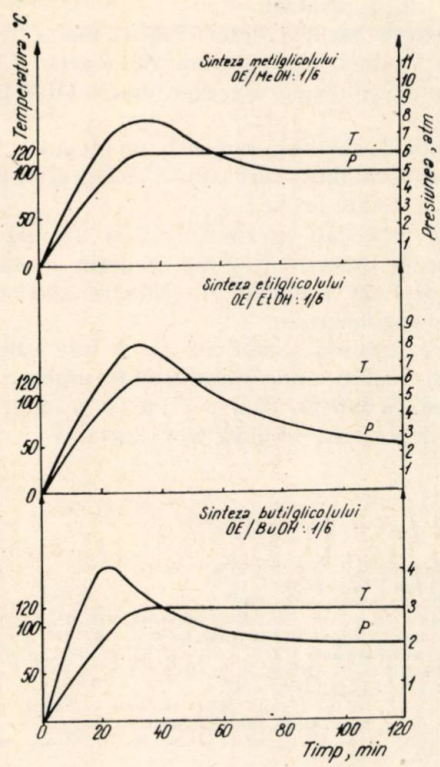


Fig. 1. Variația presiunii în funcție de temperatură și timp de reacție, la sinteza glicoleterilor în proces catalitic bazic.

reacția rămînînd constanți. Rezultatele obținute sînt redate în tabela 5. Concentrația catalizatorului este raportată la cantitatea de oxid de etilenă introdus.

Se observă că, o dată cu creșterea concentrației catalizatorului, crește și cantitatea de reziduu obținut. Concentrațiile optime de catalizator pentru sinteza celosolvilor sînt cuprinse între 0,2 și 0,5% pentru metilglicol, 0,1 și 0,2% pentru etilglicol și respectiv 0,1 și 0,2% pentru butilglicol.

În timpul reacției de sinteză a celosolvilor din alcooli alifatici inferiori cu $C_1 - C_4$ și oxidul de etilenă în proces catalitic bazic, are loc o variație de presiune, care este un indiciu asupra mersului reacției de etoxilare. În condițiile introducerii concomitente a celor doi reactanți, urmată de închiderea autoclavei, alimentare întreruptă, așa cum s-a procedat în lucrarea de față, presiunea în autoclavă este dată de suma tensiunilor de vapori la temperatura de lucru a celor doi reactanți. Pe măsură ce reacția se desfășoară, presiunea scade, din cauza consumării oxidului de etilenă, care intervine cu ponderea cea mai mare în suma care redă presiunea totală. Variația presiunii în timpul reacției de sinteză a celosolvilor este arătată grafic în figura 1.

Folosirea alcoolilor recuperați. Din masa de reacție obținută la sinteza celosolvilor din alcooli alifatici $C_1 - C_4$ și oxid de etilenă în prezență de NaOH, se recuperează prin distilare alcooli alifatici, care au caracteristicile indicate în tabela 6.

Alcoolul metilic s-a recuperat prin distilare pe o coloană cu umplutură de sticlă, cu eficacitatea 12 tt, la o rație de reflux 1:5.

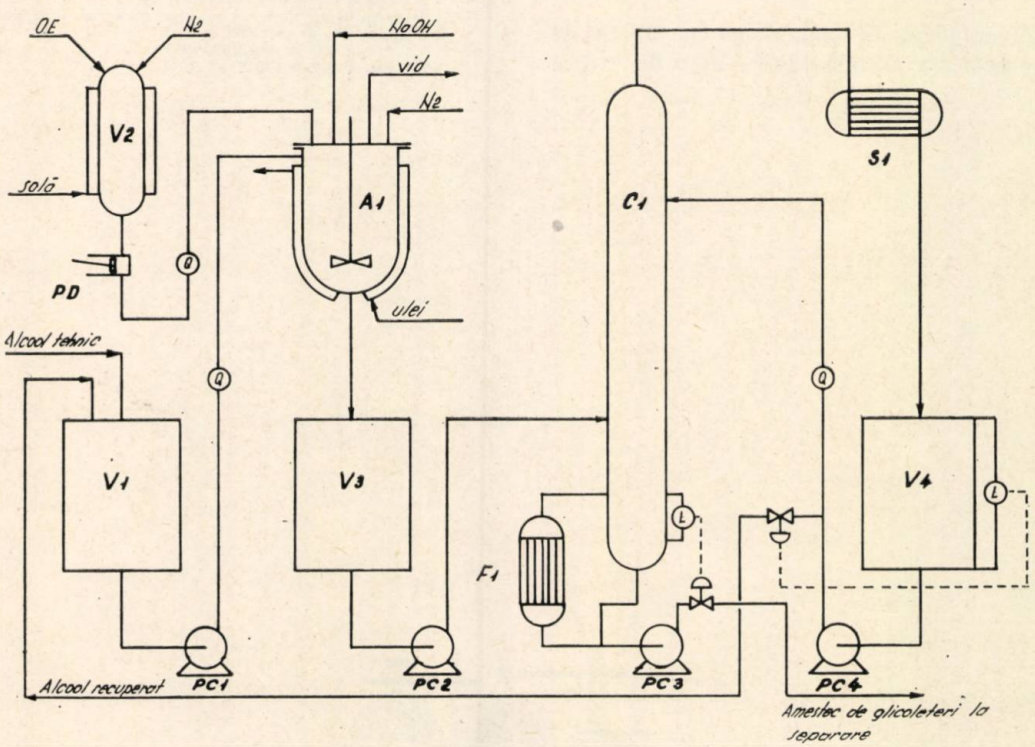


Fig. 2. Schema instalației-pilot pentru etoxilări în cataliza bazică:
V_1 — rezervor de alcool alifatic $C_1 - C_4$ tehnic și recuperat; V_2 — vas dozator oxid de etilenă; V_3 — rezervor produs de reacție; V_4 — rezervor alcool recuperat; A_1 — autoclavă de etoxilare; P_C — pompă centrifugă; P_D — pompă dozatoare; S_1 — răcitor; F_1 — fierbător coloană; C_1 — coloană de recuperare alcool alifatic.

Alcoolul etilic s-a recuperat pe aceeași coloană la o rație de reflux de 1:6.

Alcoolul *n*-butilic s-a recuperat în același mod, rația de reflux fiind între 1/4 și 1/6.

Alcoolii recuperați s-au folosit pentru o nouă sinteză în aceleași condiții ca și alcoolii tehnici, obținîndu-se rezultate identice.

Separarea celosolvilor și carbitolilor s-a făcut în modul prezentat într-o lucrare anterioară [21], fără să se neutralizeze masa de reacție, așa cum se preconizează în unele dintre lucrările publicate de alți autori.

Caracteristicile produselor obținute sînt identice cu cele indicate în lucrarea publicată de aceiași autori anterior [21].

Încercările de sinteză a celosolvilor în pilot s-au făcut pe o instalație de etoxilare universală, care s-a construit pe baza datelor de laborator. Schema tehnologică este arătată în figura 2. Rezultatele experimentale obținute concordă cu datele de laborator prezentate.

După recuperarea și rectificarea celosolvilor din reziduu, s-au separat carbitolii la vid înaintat, rămînînd un reziduu alcalin fără utilitate. În prezent se fac studii pentru a se găsi o întrebuințare adecvată acestui produs secundar.

Concluzii

S-a studiat influența principalilor parametri asupra randamentului și conversiei în procesul catalitic bazic de sinteză a glicoleterilor.

Parametrii optimi ai reacțiilor sînt următorii:

a. Sinteza metilglicolului: raport molar OE/MeOH 1/6, temperatura 120°C, timp de reacție 120 min, concentrația catalizatorului raportată la OE 0,2—0,5% NaOH.

b. Sinteza etilglicolului: raport molar OE/EtOH 1/6—1/8, temperatura optimă 120°C, timp de reacție 120 min, concentrația catalizatorului raportată la OE 0,1—0,2% NaOH.

c. Sinteza butilglicolului: raport molar 1/6, temperatura optimă 120°C, timp de reacție 120 min, concentrația catalizatorului raportată la OE 0,1—0,2% NaOH.

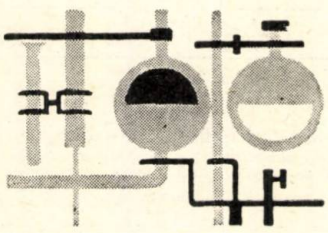
Procedeul catalitic prezintă un avantaj față de procedeul necatalitic, care constă în faptul că se poate lucra la presiuni joase.

Acest procedeu prezintă însă și un dezavantaj, și anume în procesul catalitic se obțin cantități mai mari de produse secundare și reziduale, adică diglicoleteri, poliglicoleteri etc.

Aceste produse secundare pot fi însă valorificate fără a fi supuse unor transformări suplimentare la fabricarea lichidelor pentru frîne și a unor soluții pentru degresarea suprafețelor metalice.

Bibliografie

1. * * * Patent S.U.A. 2067385, 1936.
2. * * * Patent S.U.A. 2778855, 1957.
3. * * * Patent Japonia 4308, 1959.
4. Lebedev, Kozlov: În: Kin. i Kataliz, **VII**, nr. 3, 1966, p. 455.
5. * * * Patent Germania 542765, 1932. În: C.A., **26**, 1932, p. 3 264.
6. * * * Patent Germania 519730, 1931. În: C.Z. **1**, 1931, p. 3 610.
7. * * * Patent Anglia 322003, 28. II. 1929.
8. * * * Patent Japonia 4858, 1963.
9. Korneeva, N. În: J. Prikl. Him., **34**, 1961, p. 1 875.
10. Petrov, A. În: J. Obșc. Him, **10**, 1940, p. 981.
11. Baranov, J. I. și Lebedev, N. N. În: Trudî Mosc. Him. Tehnol. Inst. **8**, 1965, p. 58.
12. * * * Patent U.R.S.S. 115456, 1958.
13. * * * Patent Germania 1061764, 1959.
14. Lebedev, N. N. și Baranov, J. I. În: Kin. i Kataliz, **7**, nr. 4, 1966, p. 619.
15. Nycander, B. și Gabrielson, C. O. În: Act. Chim. Scand. nr. 8, 1954, p. 1 530.
16. * * * Brevet U.R.S.S. 170939, 1965.
17. * * * Patent S.U.A. 2690480, 1954.
18. * * * Patent Elveția 347175, 1960.
19. * * * Patent Anglia 795866, 1958.
20. * * * Patent Germania 1094725, 1960.
21. Csomontanyi, L., Ioniță, Gh. și Părăușanu, V. În: Rev. Chim. **20**, nr. 6, 1969, p. 345.
22. * * * Patent S.U.A. 1992292, 1935.
23. * * * Patent S.U.A. 2035383, 1936.



N. Petcov

REALIZĂRI ŞI TENDINŢE NOI ÎN ELECTROLIZA SOLUŢIILOR DE CLORURĂ DE SODIU

Fabricarea clorului şi a sodei caustice, prin electroliza soluţiilor apoase de clorură de sodiu, se face aproape exclusiv prin două procedee, în funcţie de tipul electrolizorului utilizat: procedeul cu diafragmă şi procedeul cu catod de mercur.

Electrolizoarele utilizate se caracterizează, în esenţă, prin următoarele:

— electrolizorul cu diafragmă este format dintr-o cuvă împărţită în două compartimente — anodic şi catodic; clorul se degajă în spaţiul anodic, iar hidrogenul şi soluţia de hidroxid de sodiu, impurificată cu clorura de sodiu nedescompusă, în spaţiul catodic;

— electrolizorul cu catod de mercur este format dintr-o cuvă în care are loc electroliza cu formare de clor şi amalgam de sodiu şi ca accesorii separate — dezamalgamatorul —, în care are loc formarea soluţiei de hidroxid de sodiu, hidrogenului şi regenerarea mercurului care se recirculă;

— leşia de sodă caustică obţinută în electrolizorul cu diafragmă, datorită diluţiei (circa 11% NaOH) şi conţinutului de clorură de sodiu nedescompusă (circa 16% NaCl) nu poate fi utilizată ca atare. Pentru separarea sării şi mărirea conţinutului de hidroxid de sodiu la 50 şi apoi la 70%, leşia se supune concentrării prin evaporare, spre a putea fi comercializată ca atare sau deshidratată complet, cînd se comercializează sub formă solidă conţinînd, totuşi, 2—2,5% NaCl;

— leşia de sodă caustică obţinută în electrolizorul cu catod de mercur are o concentraţie uzuală de 50%, în cazuri excepţionale chiar 70% NaOH, putînd fi comercializată ca atare, fiind foarte pură;

— hidrogenul rezultat de la electrolizorul cu mercur conţine urme de mercur, iar cel de la diafragmă este pur;

— clorul format în cele două tipuri de electrolizoare practic este de aceeaşi calitate.

I. PRODUCTIA MONDIALĂ DE CLOR

În ultimile două decenii, producţia mondială de clor a înregistrat o creştere medie anuală de circa 10%, după cum se vede din datele următoare:

Anul	1960	1962	1963	1965	1966	1967
Producţia, mii tone	8 599	10 156	10 800	13 748	15 043	16 300

Creşterea producţiei de clor duce implicit la creşterea producţiei de hidroxid de sodiu care se obţine concomitent.

Capacitatea instalată este cu circa 20% mai mare; aceasta pentru a putea face faţă imediat apariţiei unor noi consumatori de clor. Se estimează că, în anul 1970, producţia de clor va fi circa 20 mil.t/an.

Repartiţia producţiei de clor, pe continente, în anii 1965, 1966 şi 1967 este redată în tabela 1.

Producţia de clor pe cap de locuitor, în 1965, a fost de circa 30 kg în America de Nord şi 14 kg în Europa de vest, în unele ţări chiar de 21 kg. Producţia mare şi consumul ridicat pe cap de locuitor în S.U.A. se datoresc, în special, industriei de hîrtie şi celuloză, clorurării etilenei şi propilenei, precum şi fabricării antidăunătorilor.

Tabela 1

PRODUCŢIA MONDIALĂ DE CLOR ÎN ANII 1965, 1966 şi 1967

Continentul	1965		1966		1967	
	mii t/an	%	mii t/an	%	mii t/an	%
Europa	5 481	39,8	5 887	39,2	6 464	39,7
America de Nord	6 428	46,8	7 151	47,6	7 559	46,4
America de Sud	184	1,3	200	1,3	215	1,3
Asia	1 540	11,2	1 677	11,1	1 927	11,8
Africa	62	0,5	66	0,4	70	0,4
Australia	53	0,4	62	0,4	65	0,4
Total	13 748	100	15 043	100	16 300	100

Aproape întreaga producţie mondială de clor se obţine prin electroliza soluţiei apoase de clorură de sodiu. Cantităţi mici de clor (sub 4%) se obţin prin electroliza sărurilor topite sau prin metode chimice, după cum se vede din datele prezentate în tabela 2.

Tabela 2

Procedeul	Anul			
	1941	1958	1962	1965*
Cu diafragmă, %	63,7	49,0	44,9	43
Cu catod de mercur, %	28,8	47,1	51,4	54,4
Electroliza topiturilor, %	4,6	3,3	3,1	2,2
Chimice, %	2,9	0,6	0,6	0,4

* Estimat.

Perfecţionările aduse în ultimii ani electrolizoarelor, aparatelor electrice de transformare a curentului alternativ în curent continuu, precum şi consumul mereu crescînd de clor creează condiţii favorabile menţinerii ritmului de creştere a producţiei de clor pe plan mondial.

Dintre cele două procedee de fabricare a clorului — cu diafragmă şi cu catod de mercur — în prezent se produc clor şi sodă caustică mai ieftin prin procedeul cu mercur, fapt care, în mare parte, a determinat ca noile instalaţii să se construiască pe acest procedeu.

În ţara noastră, dezvoltarea industriei clorului a început din anul 1965, înregistrînd în anul 1961 o producţie de 42 mii t, iar la sfîrşitul anului 1968 o capacitate de 170 mii t/an, urmînd ca în 1975 să se dubleze.

Producţia s-a dezvoltat prin construirea de unităţi noi, dotate cu electrolizoare cu diafragmă şi cu catod de mercur, care reprezintă ultimele cuceriri ale tehnicii mondiale. Astfel, în prezent sînt în funcţiune instalaţii dotate cu electrolizoare cu mercur pentru o sarcină electrică de 100 şi 200 kA, faţă de cele din anul 1950 de numai 10 kA, iar cu diafragmă de 25—30 kA, faţă de 2 kA în 1948.

Se remarcă faptul că, datorită investiţiilor mari, a costului energiei electrice şi, în special, excedentului de sodă caustică, produsă concomitent cu clor, prin procedee electrolitice, se fac cercetări intense pentru a produce clor fără sodă caustică. Un procedeu nou a fost studiat şi pus în practică, pe scară redusă, în Japonia. Drept materie primă se foloseşte clorura de

amoniu obținută la fabricarea carbonatului de sodiu prin procedeul amoniacal. Aceasta, în prezența clorurii cuproase, a aerului și a unui exces de amoniac formează ca produs intermediar un complex aminic de clorură cuprică, care, prin încălzire, se descompune în amoniac și clor, cu regenerarea clorurii cuprice care se recirculă.

Coexistența celor două procedee electrolitice de fabricare a clorului și a hidroxidului de sodiu arată că, în funcție de condițiile locale, se aplică unul sau celălalt.

II. AVANTAJELE ȘI DEZAVANTAJELE PROCEDEELOR DE FABRICAȚIE

A. Procedeul cu diafragmă

a. *Avantaje*

— Electrolizoarele de tip vertical, față de cele cu catod de mercur, necesită un spațiu constructiv mai redus pe tona de clor produsă pe zi.

— Pot fi alimentate direct cu saramura de sondă, iar purificarea ei necesită instalații mai simple decît la procedeul cu mercur.

— Tensiunea electrolizorului cu diafragmă, în urma perfecționărilor aduse în ultimele decenii, a ajuns la 3,3—3,8 V, în timp ce la celule cu catod de mercur ea este de 4,4—4,6 V, ceea ce duce la un consum de energie electrică mai mic la procedeul cu diafragmă.

— Construcția electrolizorului este mai simplă și nu necesită utilaj suplimentar pentru descompunerea amalgamului de sodiu și circulația mercurului.

— Conducerea și supravegherea procesului tehnologic se fac mai ușor.

— Prin purificare specială se poate obține leșie de sodă caustică de 50 sau 70%, aproape de aceeași puritate ca la procedeul cu mercur.

— Utilizarea diafragmelor schimbătoare de ioni, în loc de diafragme cu azbest — în curs de cercetare și experimentare — va permite în viitor să se elimine instalațiile auxiliare de purificare menționate și să se simplifice aparatura de concentrare pînă la 50% NaOH.

b. *Dezavantaje*

— Sarcina de curent este limitată deocamdată la circa 60 kA, față de 300 kA la electrolizoarele cu catod de mercur de tipul anului 1968. În construcție sînt electrolizoare cu catod de mercur de 400—500 kA.

— Leșia de sodă caustică obținută din electrolizor conține ca impuritate principală NaCl, fapt pentru care nu poate fi utilizată ca atare, fără eliminarea prealabilă a sării și concentrarea ei prin evaporare pînă la 50% NaOH.

— Concentrarea prin evaporare a leșiei, în scopul separării sării, necesită investiții mari, consum ridicat de energie termică, ceea ce duce la pierderea avantajului de consum mai mic de energie electrică în procesul de electroliză față de procedeul cu mercur.

— Diafragmele se înlocuiesc la 3—6 luni de exploatare, necesitînd multă manoperă.

— Densitatea de curent maxim atinsă este de 1,5 kA/m², față de 10 kA/m² la electrolizoarele cu catod de mercur.

B. Procedeul cu mercur

a. *Avantaje*

— Se obține în mod curent leșie de sodă caustică cu un conținut de circa 50% NaOH; se pot obține și leșii de 70% NaOH/l, dar manipularea lor este greoaie și costisitoare.

— Leșia de sodă obținută este extrem de pură, poate fi utilizată ca atare sau deshidratată total în instalații mai simple, ca la procedeul cu diafragmă.

— Consumul de electrozi de grafit, deși crește cu densitatea de curent, totuși este inferior celui de la electrolizoare cu diafragmă.

— Amalgamul de sodiu se poate folosi ca atare în unele procese de reduceri organice sau la fabricarea unor produse anorganice.

b. *Dezavantaje*

— Investiții mari în zestrea de mercur, 0,4—0,7 mil. dolari pentru o producție de 100 t, clor/zi, la care trebuie adăugate și pierderile de fabricație de 0,3—0,4 kg/t clor produsă.

— Instalații de purificare a saramurei necesită investiții mari și utilaje speciale.

— Electrolizoarele nu pot fi alimentate direct cu saramura de sondă, datorită coeficientului scăzut de descompunere a clorurii de sodiu și, deci, a necesității de a lucra în circuit închis.

Din compararea celor două procedee de electroliză rezultă că:

— Ambele procedee pot fi folosite, iar aplicarea unuia sau a celuilalt procedeu depinde de cerințele de calitate impuse sodei caustice, de efortul de investiții în zestrea de mercur, prețul energiei electrice și al aburului.

— Investițiile specifice pentru ambele procedee sînt sensibil egale. Variațiile de conjunctură ale prețului mercurului au totuși un rol important în investiții, necesarul de mercur variind între 36 și 70 t pentru o producție de 100 t clor/zi (tabela 4).

— Prețul de cost — care depinde de prețul energiei electrice și al aburului în cea mai mare măsură — este în favoarea procedeului cu mercur, la concentrații de leșii identice.

III. TENDINȚE NOI

Modernizările aduse electrolizoarelor, cît și cele în curs duc la reducerea consumului de energie electrică, a zestrei de mercur, a cheltuielilor de exploatare și de investiții, prin creșterea densității de curent de la 3 la 5—6 kA/m² pentru electrolizoarele cu mercur construite după anul 1960 și la 7,5—10 kA/m² la tipurile anului 1968 (tabela 4). Deoarece grafitul suportă densități de curent de 15 kA/m² și mai mari, se tinde spre această densitate. La electrolizoarele cu diafragmă, de la densitatea de curent de 0,6—0,8 kA/m², în perioada anilor 1955—1960, s-a ajuns la 1,2—1,5 kA/m², în 1968 (tabela 3).

Pentru ambele tipuri de electrolizoare se fac pregătiri intense în vederea găsirii soluțiilor tehnico-economice optime de înlocuire a anozilor de grafit cu anozi de titan platinat sau aliaje cu platină. Firma ORONZIO de NORA din Italia a pus la punct fabricarea acestui tip de anozi și se așteaptă ca în cursul anului 1969 să fie introdus în practică, fapt care va permite mărirea densității de curent la 15—20 kA/m² pentru electrolizoare cu catod de mercur. Introducerea anozilor de titan platinat prezintă următoarele avantaje:

— se obține sodă caustică lipsită de particule de grafit;

— clorul este lipsit de bioxid de carbon și hidrocarburi clorurate;

— randament mărit de clor, deoarece nu se formează nici un fel de combinații organice;

— se reduce supratensiunea clorului;

— nu necesită ajustarea anozilor, iar prin aceasta se elimină manopera;

— nu se consumă în procesul de electroliză;

— tensiunea pe electrolizor se menține constantă.

Dezavantajul anozilor platinați constă în faptul că necesită să fie înlocuiți la intervale de timp, care se apreciază a fi în prezent de 2—3 ani. Costul unui electrolizor echipat cu anozi de titan platinat, orientativ, se estimează în prezent, ținînd seama de următoarele considerente:

— costul titanului (tablă) care este de circa 50 mărci/kg în R.F. a Germaniei;

— licența de circa 10% din prețul electrozilor și circa 1% din valoarea clorului produs la prețul pieței.

Din studiile efectuate, reiese că anozii de titan platinat sînt mai rentabili la sarcini de curent mari și la un preț ridicat al energiei electrice.

Înlocuirea anozilor de grafit cu anozi de titan platinat necesită modificări neînsemnate ale electrolizorului cu catod de mercur. La cel cu diafragmă este necesar să se modifice construcția catodului, în sensul reducerii distanței între axele „buzunarelor catodice", datorită grosimii reduse a anozilor platinați față de cei de grafit, iar aceasta va permite să se mărească suprafața catodică, respectiv sarcina de curent la densitatea actuală de lucru.

Înlocuirea anozilor de grafit cu anozi de titan platinat la electrolizoarele cu diafragmă va constitui un succes considerabil al tehnicii moderne, deoarece în acest caz, spre deosebire de electrolizoarele cu mercur, nu există posibilitatea reglării distanței între catod și anod, pe măsura uzurii anozilor de grafit.

Menținerea distanței interpolare fixe, deoarece anozii de titan platinat practic nu se uzează, va duce la scăderea prețului de cost datorită unui consum de energie electrică mai mic decît cel actual și în plus vor fi obținute și economii prin micșorarea frecvenței de schimbare a diafragmei și manoperei de înlocuire a anozilor la circa 1 an.

Tabela 3

CARACTERISTICILE ELECTROLIZOARELOR CU DIAFRAGMĂ

Tipul electrolizorului / Caracteristici	BGK-17 (U.R.S.S.)				HOOCKER (S.U.A.)						DIAMOND (S.U.A.)				
	25	25	25	50	S–1	S–3C	S–3D		S–4		20	20	23	27	30
Intensitatea curentului, kA	20	25	25	50	10	30	30	40	40	55	20	20	23	27	30
Tensiunea pe electrolizor, V	3,32	3,45	3,60	3,70	3,75*	3,95*	3,67*	3,96*	3,66*	3,97*	3,78	3,94	3,94	3,68	3,82
Densitatea catodică de curent, kA/m²	570	710	925	1 000	830	—	—	1 435	—	1 287	1 240	1 426	1 426	1 164	1 294
Randamentul de curent, %	96	96	96	96	96	96,2	95,7	96,2	95,6	96,2	96,5	96,5	96,5	96,5	96,5
Consumul de curent pe tona de clor, kWh	2 610	2 720	2 840	2 920	2 950	3 100	2 900	3 110	2 890	3 120	2 960	3 086	3 086	2 880	2 990
Consumul de grafit pe tona de clor, kg	5—6	5—6	5	5	3,0	2,7	2,9	2,7	2,9	2,7	3,75	3,80	3,80	3,75	3,80
Viața anozilor, zile	200—300	340—350	230—300	230—300	338	248	313	247	310	244	230	210	210	255	230
Viața diafragmei, zile	200—300	120—180	80—120	—	110—170	80—120	100—160	80—120	90—130	80—120	150	110	110	115	115
Producția de clor pe 1 m² de podea inclusiv treceri, kg/zi	52,5	65,4	75,4	108	44**	117**	93**	132**	132**	173**	61,6	71,2	78,8	87,2	95,5
Concentrația leșiei în NaOH, %	10,5	10,5	10,8	10,8	10,9	11,6	11,1	11,6	11,1	11,7	10,5	10,5	10,5	10,5	10,5
Temperatura în electrolizor, °C	85—95	85—98	85—98	85—98	94	99,5	99,5	—	—	—	91,1	93,3	89,4	91,1	93,9

* Tensiunea la redresoare, inclusiv pierderile în barele de curent.
** Suprafața de podea estimată: distanța dintre axe (L × l) + 50%.

Fig. 1. Anozi de grafit — secțiuni.

Înlocuirea diafragmei din azbest cu diafragma schimbătoare de ioni va putea permite obținerea unei leșii de sodă caustică de puritate mare, iar aceasta va duce la simplificarea instalațiilor de concentrare a leșiei de sodă, reducînd și mai mult prețul de cost.

O dată cu creșterea densității de curent, o atenție deosebită s-a acordat configurației anozilor de grafit și a tijelor de susținere și alimentare cu curent pentru electrolizoare cu catod de mercur. Pentru a ușura curgerea saramurii, anozii se confecționează cu reniure, de secțiune dreptunghiulară, de preferință paralele cu curgerea saramurii sau perpendiculare (cazuri particulare). Pentru a se evita reducerea suprafeței active a anodului, datorită bulelor de clor, mai ales la densități mari de curent, se fac orificii circulare, perpendiculare pe fața inferioară a anodului, care ușurează îndepărtarea rapidă a bulelor de clor gazos, menținînd densitatea curentului și, în consecință, tensiunea electrolizorului. În vederea reducerii consumului de anozi și a manoperei de înlocuire, la electrolizoare cu catod de mercur, de construcție recentă, s-a ajuns la grosimi ale anodului de 120—150 mm, față de 50—60 mm în 1960. Figura 1 reprezintă în secțiune modele de anozi utilizate în prezent.

Pentru a se reduce pierderile de curent și consumul de grafit, bolțurile din grafit cu tija sau cablul din cupru de alimentare cu curent a anozilor au început să fie înlocuite numai cu tije din cupru, protejate cu manșoane din porțelan sau mai recent cu folii din materiale plastice. Legătura între placă și tijă se face prin înșurubare cu garnituri de cauciuc sau fixare sub forma de coadă de rîndunică și cimentare antiacidă. Figura 2 reprezintă diferite dispozitive de construcție recentă.

Pentru a reduce zestrea de mercur s-a mărit panta electrolizoarelor de la 5—8 pînă la 18 mm/m. La tipul de electrolizor KUREHA s-a eliminat și o cutie terminală, ceea ce a permis constructorului să aibă cea mai mică zestre de mercur din lume.

Toți constructorii de electrolizoare folosesc aproape în mod exclusiv dezamalgamatoare de tip vertical, fiind mai simple, necesită o întreținere mai redusă, spațiu constructiv mai redus și o zestre mai mică de mercur. În ultimii ani, dimensiunile lor au fost mult reduse, iar rezervorul anexat ca tampon de mercur a fost suprimat la unele tipuri noi. Pentru a reduce antrenarea cu hidrogen a mercurului, dezamalgamatoarele noi se prevăd cu răcitoare cu reflux. Încărcătura de grafit este de 3—5 kg pe 1 kA sarcina la electrolizor.

În scopul reducerii pierderilor de curent, tendința generală este de a lucra la temperatura de 90°C, deoarece tensiunea scade cu circa 0,01 V la fiecare 1°C.

Tot în scopul reducerii consumului de energie electrică, unii constructori de electrolizoare (Krebs — Paris, Solvay, BASF), au eliminat spațiile de circulație între electrolizoare, ele fiind montate aproape unul lîngă celălalt, iar operatorii circulă pe capacele electrolizoarelor (fig. 10); ceilalți constructori au redus-o la circa 40—50 cm (DE NORA).

Fundul electrolizoarelor se construiește aproape exclusiv din oțel, excepție făcînd unele tipuri de electrolizoare BASF, KREBS — Paris, care îl au ebonitat. Capacele electrolizoarelor, sînt de preferință, din oțel ebonitat, excepție făcînd electrolizorul DE NORA (fig. 8), care are capacul dintr-o foaie de cauciuc, sau unele tipuri de electrolizoare UHDE, care au capacul suspendat, din oțel ebonitat, prevăzut cu o foaie de cauciuc între marginea lui și a corpului electrolizorului (fig. 9).

În ultimii doi ani se tinde la confecționarea turnurilor de răcire a clorului, camerelor terminale ale electrolizoarelor, conductelor de saramură pură, saramură cu clor, leșie de sodă

Tabe

CARACTERISTICILE ELECTROLIZOARELOR

CARACTERISTICI	DE NORA (Italia)			KREBS (Franţa)			UHDE (R. F. a Germaniei)		
Tipul electrolizorului	$14H_2$	12H6	20H6	KF-50-8	KF-100-8	KF-200-8	75—100	200—100	300—100
Intensitatea curentului: Nominală, kA Maximă, kA	60 72	180 200	300 330	50 —	100 —	200 —	56 75	150 200	225 300
Tensiunea la intensitatea nom. şi max., V	4,3—4,55	4,5—4,65	4,5—4,65	4,4	4,4	4,35	4,18—4,5	4,18—4,5	4,18—4,5
Electrolizoare necesare pt. 100 t-Cl_2/zi, buc.	55,5	18,2	11,1	66,7	33,3	16,7	59,7	22,2	14,8
Consumul de energie electrică la intensit. nom. $\eta_i = 95\%$, kWh/t—Cl_2	3 423	3 580	3 580	3 475	3 475	3 450	3 330	3 330	3 330
Suprafaţa catodică, m^2	7,9	20,2	34	6,46	12,3	26,78	7,5	20	30
Densitatea de curent catodică la intensitatea nominală, A/m^2	7 600	8 900	8 800	7 740	8 130	7 468	$\leqslant$10 000	$\leqslant$10 000	$\leqslant$10 000
Cantitatea de mercur pe electrolizor, kg	990	2 210	3 278	840	1 550	2 600	840	2 050	3 100
Zestrea de mercur ptr. 100 t — Cl_2/zi, t	55	40,2	36,3	56	51,6	43,4	50,1	45,7	45,8
Zestrea specifică de mercur, kg/1kA	16,5	12,3	10,9	16,8	15,5	13,0	15,0	13,8	13,8
Gabaritul electrolizorului $l \times L$, m	1,10×10,0	2,25×10,8	2,3×17,0	1,57×7,05	1,97×9,45	2,37×15,18	1,54×7,71	1,79×15,48	2,54×15,95
Suprafaţa de podea ocupată de un electrolizor incl. treceri, m^2	19	43,5	61	16,2	24,15	42,75	20,5	38,8	54,8
Suprafaţa de podea necesară ptr. 1 t clor pe zi, m^2	10,5	7,9	6,8	10,8	8,0	7,1	12,3	8,5	8,1
Distanţa între axele electrolizoarelor, m	1,5	2,70	2,70	1,8	2,1	2,5	1,74	1,99	2,74
Date constructive: Fundul	oţel	oţel	oţel	oţel eb.	oţel eb.	oţel eb.	oţel	oţel	oţel
Înclinarea fundului, mm/m	10	10	10	—	—	—	10	10	10
Capacul	Foaie de cauciuc	Foaie de cauciuc	Foaie de cauciuc	oţel eb.	oţel eb.	oţel eb.	oţel eb.	oţel eb.	oţel eb.
Fixarea capacului	cleme	cleme	cleme	cleme	cleme	cleme	cleme	cleme	cleme
Anozi de grafit Dimensiunea plăcii $L \times l \times i$, mm	342×787×100			390×390×100 (120)			410×370×100		
Tije, buc.	2	2	2	1	1	1	—	1	1
Plăci pe electrizor, buc.	28	72	120	39	72	160	46	120	192
Greutatea anozilor pe electrolizor, kg	1 270	3 350	5 600	1 000	2 052	4 850	—	2 860	4 300
Tipul dezamalgamatorului V — vertical; H — orizontal	V	V	V	V(H)	V	V	V	V	V
Răcitor separat pentru H_2	Da	Da	Da	—	—	—	Da	Da	Da
Temperatura saramurei la ieşire, °C	66—76			90			85—90		
Greutatea electrolizorului în lucru, t	17,2	38,5	59	13	19,6	39	—	36,3	52,2

* Inclusiv pierderi în bare de cupru.

caustică, a rezervoarelor de acid clorhidric, apă de clor, bucşelor de protecţie a tijelor de cupru ce alimentează anozii cu curent (în locul grafitului) din răşini poliesterice întărite cu fibră de sticlă, PVC clorurat (Trovidur), PVC învelit cu răşini poliesterice armate cu fibră de sticlă. Căptuşirea rezervoarelor de acizi, de sodă caustică, saramură se face cu folii de polietilenă (70°C), polipropilenă (100°C) şi PVC. Cisternele pentru transportul leşiei de sodă caustică se vopsesc cu răşini epoxidice în strat de 0,2—0,3 mm.

Pentru a reduce investiţiile în construcţii, pe lîngă reducerea spaţiului de trecere între electrolizoare şi micşorarea dimensiunilor prin mărirea densităţii de curent, s-au construit instalaţii sub cerul liber, ca, de exemplu, instalaţia echipată cu electrolizoare DE NORA din Vancouver (Canada) şi cea cu electrolizoare BASF din Ludwigshafen — R. F. a Germaniei. În orice caz, instalaţiile se montează cel mult în clădiri avînd pereţii şi acoperişul din azbociment, iar în locul ferestrelor se folosesc fîşii din materiale plastice translucide. Pereţii parterului se

la 4

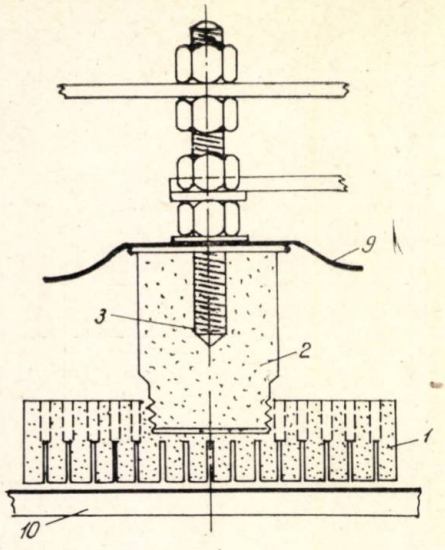
CU CATOD DE MERCUR

MATHIESON (S.U.A.)			KREBSKOSMO (Berlin)			SOLVAY (Belgia)	BASF R.F. a Germaniei	KUREHA (Japonia)	TOYO SODA (Japonia)	ASAHI-DENKA KOGYO (Japonia)	ASAHI GLAS-ROTA-TING (Japo-nia)
E-11	E-11	E-812	100—65	100—67	135—67	W 29	175-KA	HD-4	—	—	60-KA
100 —	150 —	288 —	100 125	100 110	135 150	234 293	175 —	165 200	200 250	100 120	60 70
4,43	4,92	4,92	4,4	4,4	4,45	4,48	4,25	4,37	4,39	4,23	4,5
33,3	22,2	11,6	33,3	33,3	24,8	14,1	19,1	20,3	16,7	33,3	55,5
3 525*)	3 915*)	3 915*)	3 500	3 500	3 540	3 568	3 380	3 480	3 490	3 360	3 580
15	15	28,8	14,76	12	18	29,28	25	19,2	27,2	15,78	8,25
6 650	max 10 000	max 10 000	6 780	8 333	7 500	8 000	7 000	8 594	7 350	6 337	7 270
1 950	1 950	3 800	1 670	1 260	2 050	3 152	3 900	1 800	2 950	2 000	940
64,9	43,3	44,1	55,6	42	50,8	44,5	74,5	36,5	49,3	66,6	52,2
19,5	13,0	13,2	16,7	12,6	15,2	13,6	22,3	10,9	14,75	20,0	15,7
1,36×13,9	1,36×13,9	2,08×16,9	1,40×13,8	1,17×13,1	1,67×13,8	1,71×23,2	1,87×18,7	2,66×10,61	1,9×17,0	15,2×12,5	⌀=3,5
33,7	33,7	54,3	33,8	22,4	35,6	51,68	45,4	45,6	53,6	39,6	23,7
11,2	7,5	6,3	11,2	7,5	8,8	7,7	8,7	9,3	8,9	13,1	13,0
1,88	1,88	2,60	1,9	1,31	2,0	1,90	2,0	3,12	2,55	2,39	3,9
oţel	oţel	oţel	oţel	oţel	oţel	oţel eb.	oţel	oţel	oţel	oţel	oţel
6	6	6	10	12	10	6—7	5	18	12	6—8	—
oţel eb.	oţel eb.	oţel eb.	oţel eb.	oţel eb.	oţel eb.	oţel eb.	oţel eb.	oţel eb.	oţel eb.	oţel eb.	oţel eb.
cleme	cleme	cleme	cleme	cleme	cleme	Tub de cauciuc	bolţi	cleme	cleme	—	—
229×1 220×152			390×485×120			306×435×90	405×480×120	287×995×135	275×880×100	274×640×100	—
—	2	2	1	1	1	1	1	2	2	2	—
50	50	96	72	60	90	108	128	72	108	90	
2 430	2 840	5 450	2 900	2 460	3 700	4 300	5 300	4 100	4 150	2 340	—
V	V	V	V	V	V	V	H	V	V	V	—
—	—	—	Da	Da	Da	Da	Da	Da	Da	Da	—
85—90			85		75	75	85	90	—	80	—
17,2	34	—	16,1	17	20,6	—	70	25,5	—	13,4	—

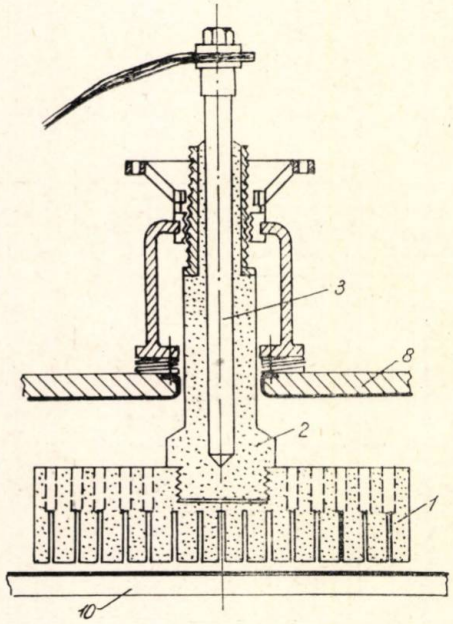
construiesc uneori, din fîşii de azbociment montate pe rame de lemn care se pot roti pentru ventilare sau sînt complet deschise.

De asemenea, echipamentul electric de redresoare de curent se construieşte în aşa fel încît se poate monta sub o copertină sau sub cerul liber.

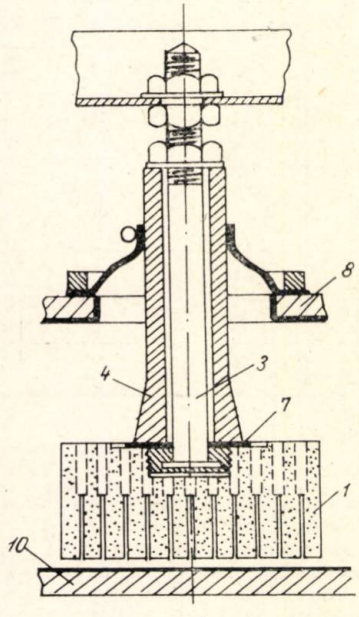
Ajustarea regulată a anozilor la electrolizoarele cu mercur, în grupe sau individual, are drept efect reducerea tensiunii, respectiv a consumului de energie electrică. De exemplu, la distanţa de 3 mm între electrozi şi la o sarcină de 6 kA, tensiunea pe electrolizor este de circa 3,94 V; la 5 mm şi 6 kA de 4,18 V; la 6 mm şi 6 kA — de 4,30 V (fig. 3). În vederea reducerii manoperei de ajustare a anozilor, s-au construit dispozitive de reglare automată — prin teleghidare — de către firmele DE NORA şi UHDE. Firma KUREHA din Japonia a eliminat la tipul de electrolizor HD-5 necesitatea ajustării anozilor, prin montarea unor benzi trapezoidale de teflon între anod şi catod, pe care se sprijină anodul.



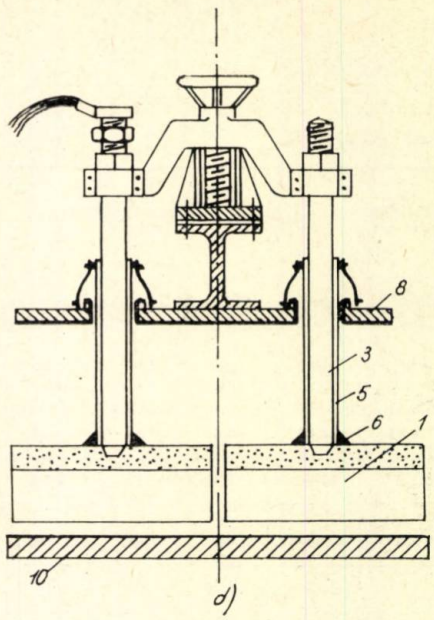
a)



b)



c)



d)

Fig. 2. Dispozitive de susţinere şi alimentare cu curent a anozilor:

a — DE NORA; *b* — UHDE; *c* — MATHISSON; *d* — KUREHA *1* — anodul; *2* — bolţ din grafit; *3* — tija din cupru; *4* — manşon din porţelan; *5* — manşon din PVC; *6* — chit antiacid; *7* — cauciuc; *8* — capac din oţel ebonitat; *9* — capac din foaie de cauciuc; *10* — fundul electrolizorului.

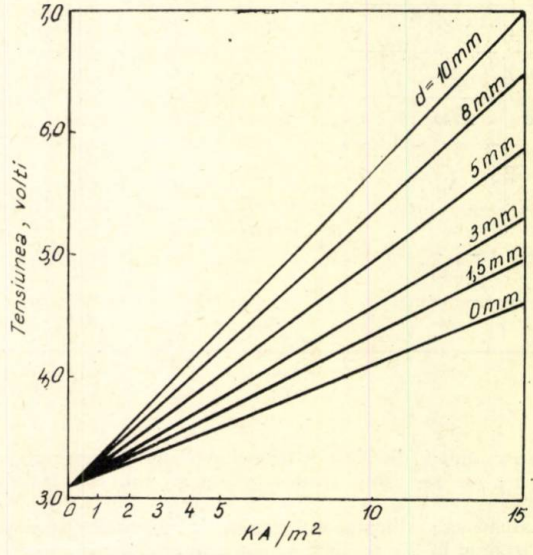


Fig. 3. Tensiunea pe electrolizor în funcţie de densitatea de curent şi distanţa între electrozi la 62°C.

În scopul reducerii investiției, în ultimii ani, barele de curent, în afară de conductorii flexibili care leagă tija anodică, se construiesc din aluminiu, în locul cuprului (BASF, KREBS — Paris, KREBS — Berlin).

Pentru a asigura funcționarea în bune condiții a instalațiilor, se impune purificarea ireproșabilă a saramurii și în acest scop se recurge din ce în ce mai mult la sarea cristalizată, obținută prin evaporarea saramurii de sondă. Obținerea pe această cale a sării reduce considerabil consumul $BaCl_2$ sau $BaCO_3$ pentru îndepărtarea ionului SO_4^{2+}, acesta fiind eliminat la limita admisă sub formă de sulfat de sodiu în procesul de evaporare a saramurii. Procedeul de obținere a sării cristalizate este avantajos pentru instalații de capacitate mare (100—200 000 t/an NaOH), amplasate chiar la distanța de 100—200 km de zăcămîntul de sare. Pentru o capacitate de producție de 200 000 t/an NaOH, sînt necesari circa 155 m^3/h de saramură sau circa 40 t/h de sare gemă, respectiv 960 t/zi. Transportul și manipularea unei cantități așa de mari de sare sînt mai puțin economice decît transportul pe saleduct al saramurii și obținerea sării cristalizate prin evaporare la fața locului.

Pentru a îndepărta urmele de clor, după declorurare, în ultimul timp au apărut procedee de tratare finală a saramurii cu hidrocarburi gazoase, ca: etilenă, propilenă, în loc de îndepărtarea chimică.

În ceea ce privește automatizarea procesului tehnologic, trebuie menționată introducerea mașinilor electronice de proces. De exemplu, la o întreprindere din Japonia, procesul tehnologic al instalațiilor de electroliză cu catod de mercur, sinteza acidului clorhidric soluție, lichefierea clorului și obținerea acidului clorhidric gazos prin procedeul de absorbție — desorbție sînt dirijate de mașina electronică „RW — 300". Procesul este condus în funcție de sarcina și de numărul electrolizoarelor în funcțiune.

IV. CARACTERISTICILE ELECTROLIZOARELOR

A. În tabela 3 s-au indicat caracteristicile electrolizoarelor cu diafragmă la nivelul anului 1968.

Tipul de electrolizoare ce se mai construiește este în exclusivitate vertical. Construcțiile care s-au impus pe plan mondial sînt: electrolizoarele BGK 17/25 și BGK-17/50 din U.R.S.S. (fig. 4); electrolizoarele HOOCKER S-3D și S-4 din S.U.A. (fig. 5) și electrolizoarele DIAMOND din S.U.A. (fig. 6). După cum se vede din tabela 3 și din figurile menționate, diferențele constructive esențiale constau din configurația catodului (fig. 7). La electrolizoarele BGK sînt patru rînduri de „buzunare catodice", la electrolizoarele HOOCKER sînt două rînduri, iar la electrolizoarele DIAMOND numai un rînd.

Fixarea anozilor de fundul electrolizoarelor la tipurile BGK se face cu mastic de bitum, iar la Hoocker și Diamond cu plumb topit, protejat apoi antiacid.

Electrolizoarele BGK funcționează la o densitate de curent de 1 000 A/m^2, iar cele din S.U.A. pînă la 1 500 A/m^2.

Temperaturile de lucru sînt apropiate și se tinde spre temperatura de 100°C. La toate tipurile, din motive economice, operațiile de regenerare a diafragmei s-au eliminat cu înlocuirea ei de circa 3 ori pe an.

B. Electrolizoarele cu catod de mercur, la nivelul anului 1968, au caracteristicile indicate în tabela 4.

— **Electrolizorul DE NORA** (fig. 8) se construiește pentru sarcini de curent de 300 kA și densitate catodică de 7,5—9,3 kA/m^2. În curs de construcție este electrolizorul de 500 kA. Caracteristic electrolizorului DE NORA este capacul format dintr-o foaie de cauciuc de circa 4 mm grosime. Anozii sînt susținuți de bolțuri de grafit, avînd diametrul de 120—140 mm, iar curentul se alimentează printr-o tije din cupru, avînd diametrul de 30 mm, înșurubată în bolțul de grafit. Fiecare anod este prevăzut cu două tije. Grosimea plăcii anodice este de 100 mm. Reglarea anozilor se face individual sau în grup de 24—30 bucăți. O grupă de anozi este sprijinită de un cadru metalic, montat deasupra capacului, pe patru șuruburi laterale de reglare. Dezamalgamatorul este de tip vertical, cu răcitor cu reflux. La tipurile recente s-a eliminat bacul intermediar de mercur, pomparea lui făcîndu-se de pe fundul dezamalgamatorului.

Tipurile noi de electrolizoare sînt prevăzute cu dispozitive de detectare a scurtcircuitelor, cu transmiterea electronică a comenzilor la dispozitivul de scurtcircuitare pneumatică, precum și cu dispozitive teleghidate de ajustare a distanței între anozi. Capacul de cauciuc, fiind ușor, se poate roti cu 180°,

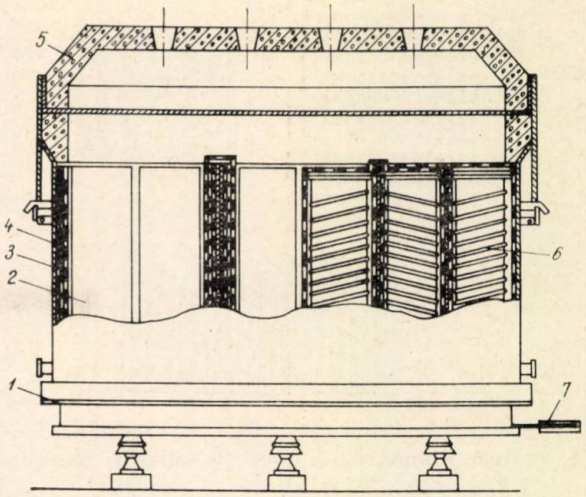


Fig. 4. Electrolizorul BGK-17—50:

1 — fundul; *2* — anozi; *3* — corpul catodic; *4* — catodul din plasa de sîrmă; *5* — capacul; *6* — carcasa elementelor catodice; *7* — bara anodică de curent.

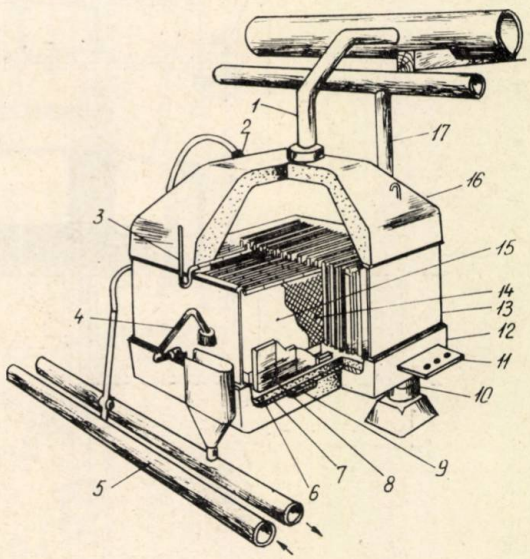


Fig. 5. Electrolizorul Hoocker S-4:

1 — ieșirea clorului; *2* — intrarea saramurei; *3* — sticla de nivel; *4* — ieșirea leșiei de sodă caustică; *5* — conducta de saramură; *6* — beton; *7* — plumb; *8* — anozi; *9* — bara anodică de curent; *10* — izolator; *11* — bara catodică de curent; *12* — fundul; *13* — corpul catodic; *14* — catodul din plasa de sîrmă; *15* — diafragma de asbest; *16* — capacul; *17* — ieșirea hidrogenului.

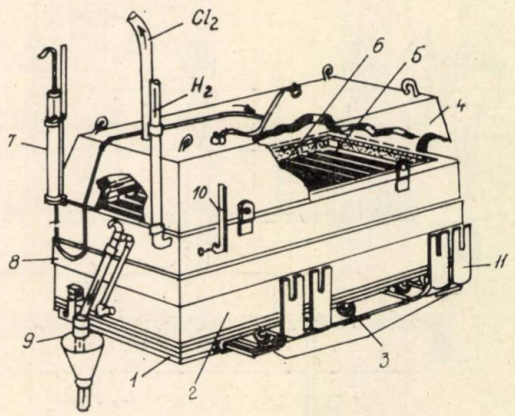


Fig. 6. Electrolizorul Diamond D-3:

1 — fundul; *2* — corpul catodic; *3* — bara anodică de curent; *4* — capacul; *5* — anozii; *6* — catodul; *7* — intrarea saramurei; *8* — bara catodică de curent; *9* — ieșirea leșiei de sodă caustică; *10* — indicator de nivel.

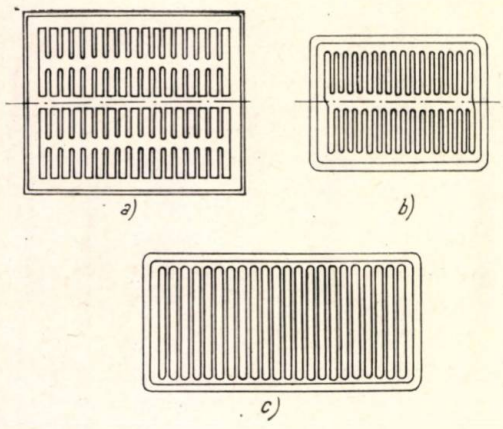


Fig. 7. Tipuri constructive de catozi cu diafragmă precipitată:
a — BGK — 17; *b* — Hoocker; *c* — Diamond.

pentru a schimba poziția anozilor, menținînd uzura uniformă pe toată suprafața anodică.

— **Electrolizorul UHDE-HOECHST** (fig. 9) se construiește în diverse tipuri, grupate în două serii: seria 75 avînd tipuri de electrolizoare cu o suprafață catodică de 10, 20 și 30 m^2, pentru o densitate de curent de 6—7,5 kA/m^2, iar seria 100 avînd tipuri cu suprafața catodică de 5; 7,5; 11, 25; 15; 20 și 30 m^2 pentru o densitate de curent de 7,5—10 kA/m^2. Toate tipurile au capac din oțel cauciucat, fixat cu cleme sau suspendat (fig. 9).

Anodul are forma aproape pătrată și este susținut de o singură tijă. Construcția veche de alimentare cu curent, formată din bolț de grafit și tija din cupru sau cablu flexibil, a fost înlocuită cu tija din cupru avînd un cap filetat, fixat în anodul de grafit și protejat în exterior contra coroziunii cu manșon din material plastic. Etanșarea între manșon și placa anodică se face cu ciment antiacid.

Reglarea anozilor se face mecanizat. Dezamalgamatoarele sînt de tip vertical și sînt prevăzute cu răcitor cu reflux.

— **Electrolizorul KREBS** — Paris (fig. 10) se construiește cu fundul din oțel sau oțel ebonitat, pentru 50; 100; 200 și 300 kA și densitate catodică de 7,5—8,1 kA/m^2.

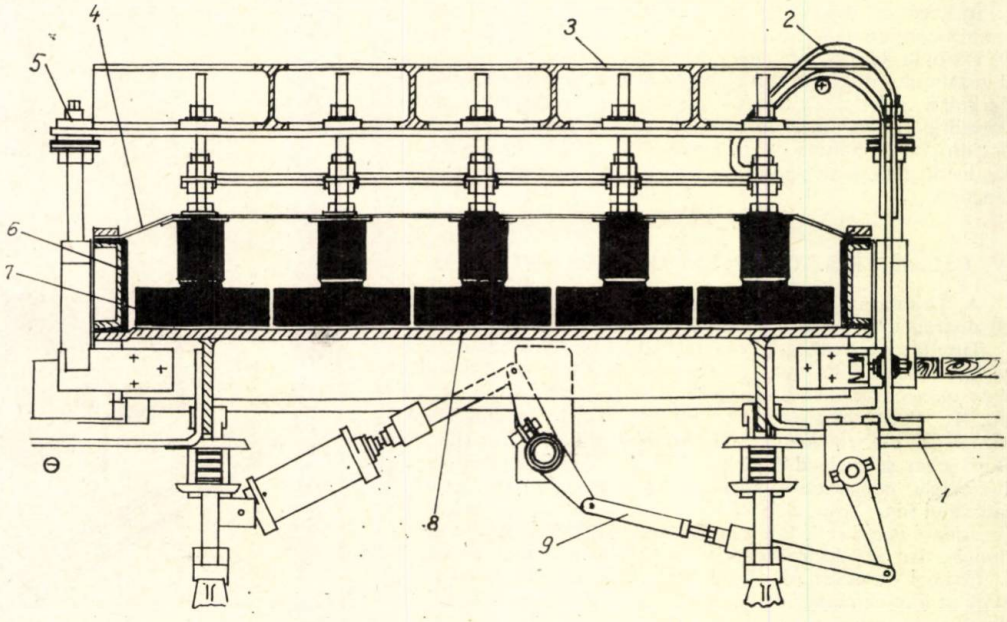


Fig. 8. Electrolizorul DE NORA:
1 — bara anodică de curent; *2* — flexibil din Cu; *3* — rama de susținere a anozilor; *4* — capac din foaie de cauciuc; *5* — dispozitiv de reglarea anozilor; *6* — perete lateral ebonitat; *7* — anozi; *8* — fundul din oțel; *9* — întrerupător de curent.

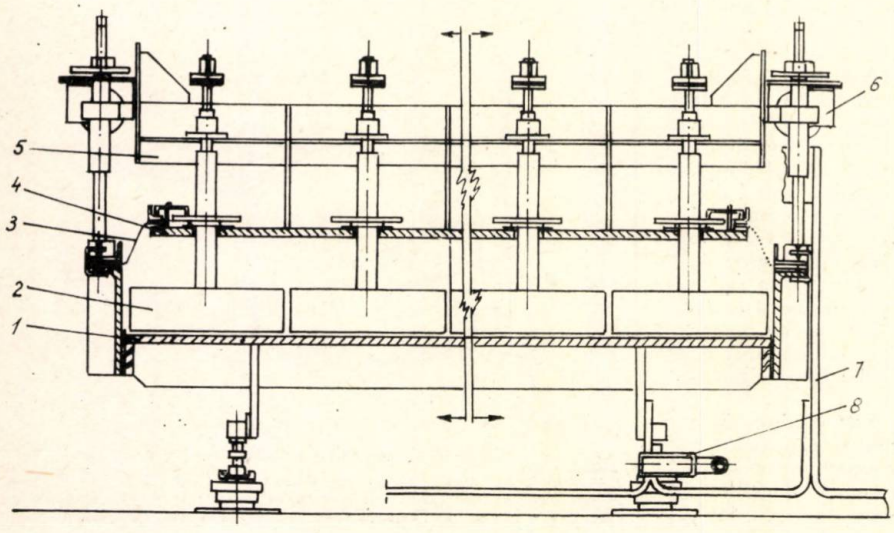


Fig. 9. Electrolizorul UHDE:
1 — fundul din oțel; *2* — anozi; *3* — margine de capac din foaie de cauciuc; *4* — capac din oțel ebonitat; *5* — ramă de susținerea anozilor; *6* — dispozitiv de reglarea anozilor; *7* — bară anodică de curent; *8* — întrerupător de curent.

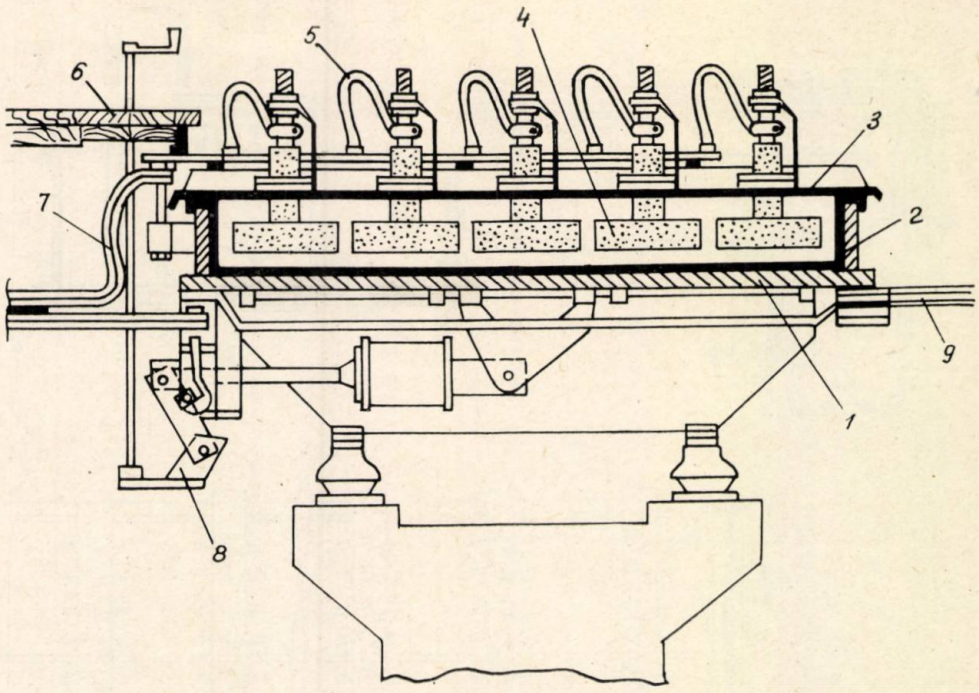


Fig. 10. Electrolizorul KREBS — Paris:

1, 2, 3 — fundul, peretele lateral şi capacul din oţel ebonitat; *4* — anozii; *5* — flexibil din Cu; *6* — pod de circulaţie; *7* — bara anodică de curent; *8* — întrerupător de curent; *9* — bara catodică de curent.

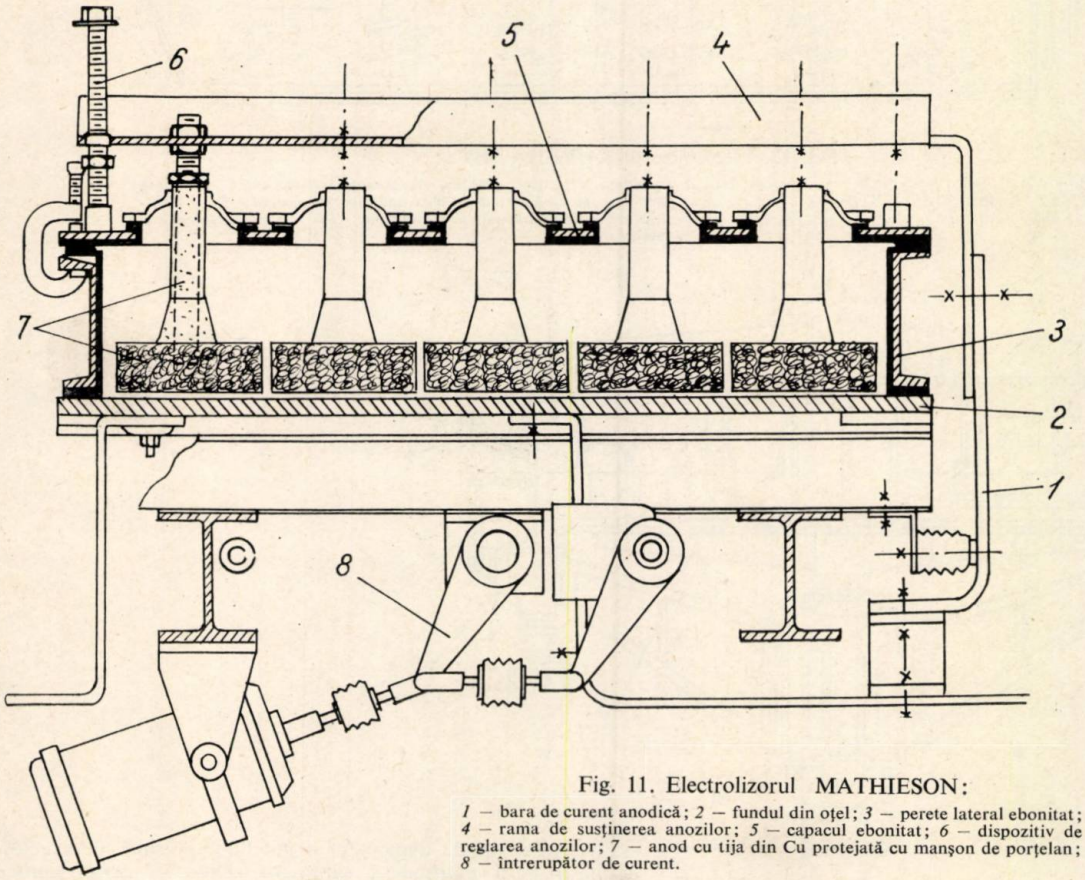


Fig. 11. Electrolizorul MATHIESON:

1 — bara de curent anodică; *2* — fundul din oţel; *3* — perete lateral ebonitat; *4* — rama de susţinerea anozilor; *5* — capacul ebonitat; *6* — dispozitiv de reglarea anozilor; *7* — anod cu tija din Cu protejată cu manşon de porţelan; *8* — întrerupător de curent.

Fundul ebonitat este prevăzut cu o serie de platouri circulare din oţel, montate cu 2—3 mm mai jos de nivelul superior al stratului de ebonită. Acest montaj permite ca în cazul opririi circulaţiei mercurului sau al dereglării curgerii uniforme, platourile să rămînă acoperite cu mercur, evitîndu-se degajarea hidrogenului şi în consecinţă, pericolul unei explozii.

Alimentarea anodului cu curent se face prin cablu flexibil sudat în tijă. Dezamalgamatorul este de tip vertical sau orizontal, cauciucat. Se susţine că astfel se obţine soda caustică cu un conţinut mai mic de fier. Electrolizoarele se montează la circa 250 mm distanţă unul de altul.

— **Electrolizorul Mathieson** — S.U.A. (fig. 11) se construieşte pentru 100; 125; 216 şi 288 kA, la o densitate catodică de 6,6—10 kA/m². Pentru alimentarea cu curent a anodului se foloseşte un bolţ din cupru cu cap de plumb filetat, care se înşurubează în placa anodică. În cazul unui scurtcircuit, plumbul se topeşte, acţionînd ca o siguranţă fuzibilă. Efectul ei nu este întotdeauna sigur. Tija din cupru este protejată cu un manşon de porţelan, iar etanşarea cu placa anodică se face cu cauciuc.

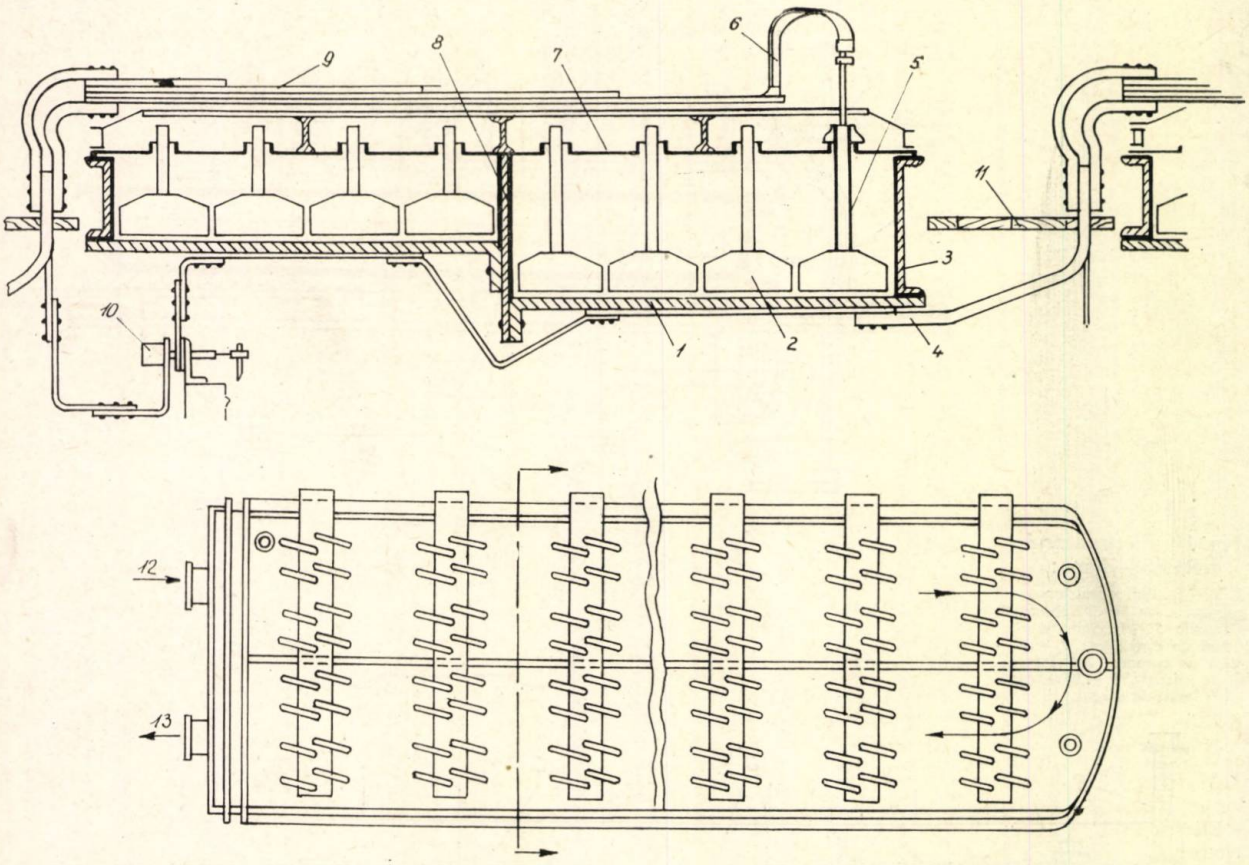


Fig. 12. Electrolizorul KUREHA HD-4:

1 — fundul din oţel; *2* — anozii; *3* — perete lateral ebonitat; *4* — bara catodică de curent; *5* — tija din Cu protejată cu PVC; *6* — flexibil; *7* — capac ebonitat; *8* — perete despărţitor al cuvelor; *9* — bare anodice de curent; *10* — întrerupător de curent; *11* — spaţiul de circulaţie; *12* — intrarea saramurei şi a mercurului; *13* — ieşirea saramurei şi a amalgamului.

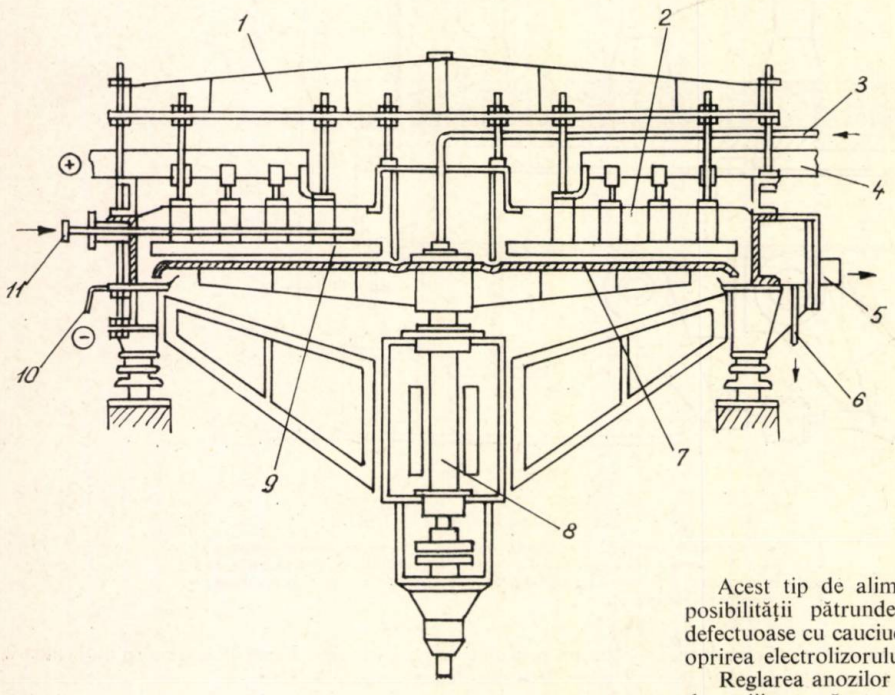


Fig. 13. Electrolizorul rotativ ASAHI — GLASS:

1 — rama de susţinerea anozilor; *2* — capacul; *3* — intrarea mercurului; *4* — bara anodică de curent; *5* — ieşirea amalgamului; *6* — ieşirea saramurei; *7* — fundul metalic rotativ; *8* — axul motorului; *9* — anozii; *10* — bara catodică de curent; *11* — intrarea saramurei.

Acest tip de alimentare a anodului prezintă dezavantajul posibilităţii pătrunderii saramurii acide în cazul etanşării defectuoase cu cauciuc, care în cazul deteriorării tijei duce la oprirea electrolizorului pentru înlocuirea ei.

Reglarea anozilor în grupe a cîte 5 se face din patru puncte de sprijin prevăzute cu un sistem de roţi dinţate şi cu lanţ ce leagă cele patru puncte. Grosimea anozilor folosiţi este de circa 150 mm, ceea ce duce la un consum de grafit sub 1 kg/t de produs electrolitic.

— **Electrolizorul Kureha** — Japonia (fig. 12). Firma a construit pînă în prezent trei tipuri de electrolizoare cu catod de mercur: HD-3 avînd suprafaţa catodică de 10 m²; HD-4 şi HD-5 cu suprafaţa catodică de 20 m².

Din punct de vedere constructiv, electrolizorul se deosebește de tipurile descrise prin faptul că corpul este format din două cuve în formă de U lipite, avînd peretele longitudinal comun. Cuvele sînt înclinate în sens invers. Fundul este din oțel, iar pereții și capacul din oțel ebonitat. Cu ajutorul pompei „Ferris", mercurul este introdus în prima cuvă. Datorită înclinării, el curge spre capătul opus introducerii lui și apoi trece în cuva a doua, avînd înclinația inversă primei cuve.

La ieșirea din electrolizor, amalgamul trece în dezamalgamatorul vertical. După descompunere, mercurul este preluat de pompă și reintrodus în circuit. Dezamalgamatorul este prevăzut cu un răcitor cu reflux pentru condensarea mercurului antrenat de hidrogen. Capacul electrolizorului este comun pentru ambele cuve și nu urmează panta de înclinare a lor.

Saramura se introduce în echicurent cu mercurul. În vederea antrenării impurităților și îndepărtarea bulelor de clor de pe suprafața anozilor, circa 50% din saramură se recirculă prin electrolizor. Viteza mare a saramurii asigură îndepărtarea crustelor, menținerea concentrației și temperaturii constante, ceea ce are ca efect distribuția optimă de curent.

Pentru reglarea anozilor se folosește un dispozitiv cu patru brațe care susține doi anozi avînd cîte două tije de susținere și alimentarea curentului (fig. 2, d). Dispozitivul este prevăzut cu o rotiță manuală, care permite reglarea concomitentă a doi anozi. Tijele sînt din cupru, protejate cu PVC contra coroziunii anolitului. Îmbinarea tijei de cupru cu placa anodică este protejată cu ciment antiacid. Modul de îmbinare a tijei cu placa anodică constituie secretul firmei.

Deși la electrolizorul HD-5 dispozitivul de reglare a anozilor s-a înlocuit cu două benzi continue din teflon, tensiunea pe celulă este, totuși, cu circa 0,24 V mai mare decît la celula HD-4. Electrolizoarele HD au zestrea de mercur mult redusă față de toate celelalte tipuri (tabela 4). Această caracteristică duce la o reducere a investiției în mercur cu circa 40—45% și a cotelor de dobînzi anuale.

— **Electrolizorul ASAHI GLASS Co.** (fig. 13). Acest tip de electrolizor, pus în funcțiune în 1960 în Japonia, este de formă circulară. Spre deosebire de electrolizoarele de formă dreptunghiulară, care s-au descris, el are fundul de forma unui disc din oțel, detașat de pereții laterali, fiind montat pe un ax acționat de un motor electric. Discul, avînd diametrul de 3,3 m, constituie cu pelicula de mercur catodul rotativ. El are o viteză de rotație de 8 rot/min. Un cadru metalic susține anozii de grafit montați orizontal și paralel cu fața superioară a catodului. Fiecare anod este susținut de patru tije. Saramura și mercurul sînt introduse în centrul catodului. Amalgamul format este refulat de forța centrifugă a discului spre pereții laterali ai electrolizorului într-un jgheab circular cu închidere hidraulică.

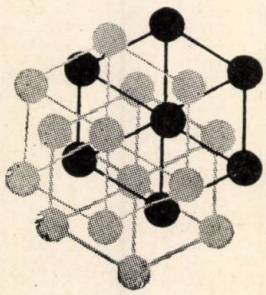
Amalgamul separat de saramură se scurge în dezamalgamatorul de tip vertical. Electrolizorul funcționează la densitatea de curent de 7,27—8,48 kA/m² și 4,5 V, ceea ce este posibil datorită îndepărtării bulelor de clor de pe suprafața catodului de către saramura refulată de forța centrifugă a discului rotativ.

Pereții laterali ai electrolizorului și dezamalgamatorului sînt din clorură de poliviniliden. Acest tip de electrolizor funcționează la sarcina de 60 kA. Tipul mai vechi de 30 kA are dezamalgamatorul de forma unui con, montat sub catodul rotativ. Diametrul catodului este de 2,1 m.

Pentru alte tipuri constructive de electrolizoare s-au dat numai caracteristicile lor în tabela 4.

Bibliografie

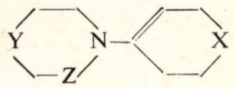
1. Jeitner, F. În: Chem. Ing. Tech., **34**, 1962, p. 353.
2. * * * În: Himiceskaia promîșlennosti za rubejom, **39**, nr. 1; **6**, nr. 4, 1963.
3. * * * În: Referativnîi sbornik ekonomiceskoii promîșlennosti, nr. 7, 1963, p. 52.
4. * * * În: Chem. Ind. nr. 10, 1964, p. 742.
5. * * * În: Chem. Ing. Techn., nr. 11/A, 1965, p. 1 657.
6. Hass, K. În: Chem. Ing. Techn. **5**, 1962, p. 337; **12**, 1967, p. 689; **12**, 1968, p. 557.
7. Hass, K. și Cordes, R. Brevet fr. nr. 1 451732 Cl. Bold.
8. Schmidt, H. și colab. 100 de ani ai uzinelor Hoechst, 1963.
9. Schmidt, W. W. În: Chem. Eng. mart. 1962, p. 54.
10. Lewis, G. J. În: Chem. Eng. mart. 1968, p. 38.
11. Kaden, H. și Schwabe, K. În: Chem. Techn. **2**, 1967, p. 87—92.
12. Schifferdicker, H. În: Chem. Ing. Techn. **12**, 1967, p. 737.
13. Zirngiebl, E. În: Chem. Ing. Techn. **12**, 1967, p. 752.
14. Sommers, H. A. În: Electrochem. Techn., **5**, nr. 3—4, 1967, p. 124; **6**, nr. 3—4, 1968, p. 124.
15. Pasmanic, M. I. și colab. În: Spravocinik — Himiia, Moscova, 1966.
16. Jachimenco, L. M. Elektrolizerî s tverdîm catodom — Himiia, Moscova, 1966.
17. Volcov, G. L. Proizvodstvo hlora i causticescoi sodî metodom electroliza s tverdim catodom — Himiia, Moscova, 1968.



SCURTE COMUNICĂRI

N. Bărbulescu, G. Nicolau, Cr. Greff şi N. Dinu: **Compuşi de incluziune ai tioureei cu enamine biciclice**

Se prezintă obţinerea unor compuşi de incluziune ai tioureei cu enamine biciclice de tipul:



unde:

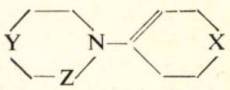
$X = CH_2$ sau N — Et
$Y = CH_2$ sau O
$Z = CH_2$ sau CH — Me

Aceste substanţe se caracterizează printr-o instabilitate deosebită, unele din ele descompunîndu-se spotan în prezenţa urmelor de apă. De aceea, pe lîngă precizarea condiţiilor de formare a aducţilor cu tioureea s-a urmărit să se obţină şi stabilizarea pe această cale a enaminelor respective.

Enaminele I—IV (tabela 1) au fost preparate dintr-un mol derivat carbonilic (ciclohexanonă, 1-etil-4-piperidonă), 1,5 moli amină secundară (piperidină, morfolină, pipecolină), în prezenţa unui solvent de antrenare azeotropică a apei (benzen, toluen) şi a acidului *p*-toluensulfonic [1]. Amestecul se încălzeşte la reflux pînă nu se mai separă apă (6—72 de ore). Produsul de reacţie se distilă la presiune scăzută.

Compuşii de incluziune s-au obţinut în stare pură prin tratarea enaminelor cu soluţii saturate de tiouree la 25°C în alcool metilic sau în acetonă anhidră. Aducţii au fost caracterizaţi prin forma cristalelor, temperaturile de disociere şi de topire, determinarea raportului între componenţi şi spectre I.R. (tabela 1).

Tabela 1



Nr.	Component inclus			Temperatura de disociere, °C	Temperatura de topire, °C	Raport (g) tiouree/component inclus
	X	*Y*	*Z*			
I	CH_2	CH_2	CH_2	83—5	180	3/1
II	CH_2	O	CH_2	84—8	179—180	3/1
III	N — Et	CH_2	CH_2	93—5	180	3/1
IV	N — Et	CH_2	CH — Me	nu se formează aduct		

În aceste cazuri, determinarea raportului între componenţi nu s-a făcut prin metodele obişnuite [2, 3] (descompunerea aductului cu apă, izolarea şi dozarea componentului inclus), deoarece enaminele se descompun în prezenţa apei. De aceea, determinarea raportului între componenţi s-a făcut prin titrarea directă a enaminelor din aduct cu HCl 0,1 n.

Raportul dintre componenţi determinat pe această cale, ca şi celelalte caracteristici ale cristalelor de aduct, indică o puritate mare a compuşilor de incluziune obţinuţi. Cristalele de aduct se descompun însă după cîteva zile la temperatura camerei, ceea ce înseamnă că nu se realizează în suficientă măsură stabilizarea în timp a enaminelor, pe această cale.

1. Bărbulescu, N. şi Greff, Cr. Date nepublicate.
2. Schlenk, W. jr. Methoden de Organischen Chemie (Houben-Weil), I nr. 1, 1958, p. 933.
3. Angelescu, E. şi Nicolau, G. În: Analele Univ. 12, nr. 2, 1964, p. 91.

Em. Bratu, A. Dimian, O. Floarea și R. Mihail

TRANSFER DE MASĂ ȘI DE CĂLDURĂ LA EVAPORAREA PICĂTURILOR ÎN MEDIU GAZOS

Studiul experimental și teoretic al evaporării picăturilor se efectuează în cadrul mai general al cercetării fenomenelor de transport de masă și de căldură în sisteme disperse. Sisteme disperse gaz-lichid apar, spre exemplu, în operațiile de uscare prin pulverizare, răcire prin pulverizare, umezire, absorbție, transfer în strat fluidizat, în tehnica arderii combustibililor lichizi, în meteorologie, în tehnica stingerii incendiilor etc. Conducerea proceselor și proiectarea aparatelor industriale necesită cunoașterea detaliată a mecanismului și a cineticii acestor procese în diferitele și variatele cazuri concrete întîlnite în practică. Pe de altă parte, se impun selectarea unor caracteristici comune și fundamentarea unei baze teoretice de abordare a acestora.

În această lucrare sînt expuse, unele aspecte privind transferul de masă și de căldură, particularizat în cazul evaporării picăturilor, și se prezintă o instalație de laborator pentru studierea acestui tip de proces.

I. CONSIDERAȚII TEORETICE

Evaporarea unei picături poate fi privită ca un proces în care, simultan cu transferul de căldură de la mediu la particulă, are loc în sens invers fenomenul de transfer de masă de la particulă la mediu, procesul fiind controlat de stratul-limită care apare la interfață. Prin urmare, considerațiile teoretice trebuie să țină seama de distribuția de viteze, temperaturi și concentrații în interiorul stratului-limită. Pentru descrierea procesului, Froessling [10] a propus un sistem de ecuații diferențiale, care conțin grupurile adimensionale caracteristice. Scrise în coordonate sferice, ele apar în forma următoare:

— ecuația transferului de căldură:

$$\frac{1}{\mathrm{Pr}\cdot\mathrm{Re}}\left\{\frac{1}{R^2}\frac{\partial}{\partial R}\left(R^2\frac{\partial T}{\partial R}\right)+\right.$$
$$\left.+\frac{1}{R^2\sin\theta}\frac{\partial}{\partial\theta}\left(\sin\theta\frac{\partial T}{\partial\theta}\right)\right\}=V_r\frac{\partial T}{\partial R}+\frac{V_\theta}{R}\frac{\partial T}{\partial\theta} \quad (1)$$

— ecuația transferului de masă pentru componentul care se evaporă:

$$\frac{p_t}{\mathrm{Sc}\ \mathrm{Re}\ p_f}\left\{\frac{1}{R^2}\frac{\partial}{\partial R}\left(R^2\frac{\partial P_A}{\partial R}\right)+\right.$$
$$\left.+\frac{1}{R^2\sin\theta}\frac{\partial}{\partial\theta}\left(\sin\theta\frac{\partial P_A}{\partial\theta}\right)\right\}=V_r\frac{\partial P_A}{\partial R}+$$
$$+\frac{V_\theta}{R}\frac{\partial P_A}{\partial\theta} \quad (2)$$

— ecuația Navier — Stokes:

$$\frac{V_\theta}{R}\frac{\partial V_\theta}{\partial\theta}+V_r\frac{\partial V_\theta}{\partial R}=-\frac{1}{R}\frac{\partial P_A}{\partial\theta}+\frac{1}{Re}\frac{\partial^2 V_\theta}{\partial R^2} \quad (3)$$

— ecuația de continuitate:

$$\frac{1}{R}\frac{\partial}{\partial\theta}(V_\theta R\sin\theta)+\frac{\partial}{\partial R}(V_r R\sin\theta)=0 \quad (4)$$

Condițiile la limită sînt:

$$\begin{aligned}&(a)\quad T=P_A=0,\quad V_\theta=V_r=0 \quad \text{la } R=\frac{1}{2}\\ &(b)\quad T=P_A=1 \quad\qquad\qquad \text{la } R\to\infty\end{aligned} \quad (5)$$

Rezolvarea sistemului de ecuații diferențiale parțiale (1) — (4) cu condițiile la limită (5) a fost efectuată prin integrarea în serie, luîndu-se în considerare transferul numai în zona de incidență a curgerii, pînă la punctul de separație și a condus la ecuațiile criteriale:

$$\mathrm{Nu}=2+0{,}55\ \mathrm{Re}^{1/2}\,\mathrm{Pr}^{1/3} \quad (6)$$
$$\mathrm{Sh}=2+0{,}55\ \mathrm{Re}^{1/2}\,\mathrm{Sc}^{1/3} \quad (7)$$

cunoscute în literatură sub numele de ecuațiile lui Froessling.

Soluții semiempirice s-au dat corelînd datele experimentale pe baza teoriei similitudinii. Conform teoremei π, transferul de căldură poate fi descris de ecuația criterială:

$$f(\mathrm{Nu},\ \mathrm{Re},\ \mathrm{Gr},\ \mathrm{Pr}\ldots)=0$$

iar cel de masă de ecuația criterială:

$$f(\mathrm{Sh},\ \mathrm{Re},\ \mathrm{Ar},\ \mathrm{Sc}\ldots)=0$$

Forme particulare ale acestor soluții sînt date în tabela 1.

Dacă mecanismul de transfer nu este modificat, de exemplu prin apariția unor structuri solide la evaporarea picăturilor de soluții, viteza de transfer va fi controlată de factorii care intervin în criteriile menționate și care caracterizează:

— operația (viteze, gradient de temperatură, gradient de concentrație);

— geometria sistemului (diametrul picăturilor, distribuția de mărimi);

— proprietățile sistemului (densitate, viscozitate, tensiune superficială, căldură specifică, conductivitate termică, coeficient de difuziune), care depind atît de temperatură cît și de concentrație.

Tabela 1

ECUAȚII PENTRU CRITERIUL NUSSELT, SISTEME GAZ-LICHID

Nr. crt.	Ecuația	Re	Pr (Sc)	Pe	Deducere și rezolvare	Bibliografie
1	$2 + \frac{Pe}{2} + \frac{Pe^2}{6} + \ldots$	<1	—	<1	Teoria stratului-limită Funcții curgere Stokes	[8]
2	$2 + \frac{9}{16} Pe + \frac{9}{64} Pe^2 + \ldots$	<1	—	<1	Teoria stratului-limită	[34]
3	$2 + 0{,}32\ (Pe)^2$	<1	—	<1	Metoda perturbației	[9]
4	$2 + 0{,}5\ Pe + 0{,}3\ Pe^2$	<1	—	<1	Metoda perturbației	[19]
5	$0{,}98\ Pe^{1/3}$	<1	—	$>10^3$	Teoria stratului-limită Funcții curgere Stokes	[8, 34]
6	$2 + 0{,}55\ Re^{1/2} Pr^{1/3}$	2—1000	1	—	Experimental	[10]
7	$2 + 0{,}60\ Re^{1/2} Pr^{1/3}$	0—200	1	—	Experimental	[28]
8	$2 + 0{,}54\ Re^{1/2} Pr^{1/3}$	50—350	1—2	—	Experimental	[13]
9	$2{,}83 + 0{,}60\ Re^{1/2} Pr^{1/3}$	50—1000	1	—	Experimental	[27]
10	$2 + 0{,}57\ f\ Re^{1/2} Pr^{1/2}$ (*a*)	0—2500	1	—	Experimental	[16]
11	$(Nu)^* + 0{,}347\ Re^{0,62} Pr^{0,31}$ (*b*)	10^4	0,7—380	—	Experimental	[33]
12	$2 + 0{,}95\ Re^{1/2} Sc^{1/3}$ (*c*)	60—660	>1	—	Experimental (sistem S — L)	[18]

a) f crește pînă aproape de valoarea 2 (Re < 10), apoi scade încet spre 1; $f = 1$, Re > 80;
b) $Nu^* = 2 + 0{,}569\ (Gr.\ Pr)^{0,25}$; *c*) transfer de masă.

Evaporarea picăturilor a fost studiată în condiții statice și dinamice, la temperaturi moderate și temperaturi înalte.

a) **Transfer în condiții statice**

Pentru o picătură sferică dintr-un lichid unar, imobilă față de mediul gazos înconjurător, în regim cvasistaționar, fluxul de vapori care difuzează printr-o suprafață concentrică va fi:

$$I = -4\pi r^2 D \frac{dc}{dr} \tag{8}$$

cu condițiile la limită:

$$\begin{aligned} &(a)\ c = c_0: \quad r \to \infty \\ &(b)\ c = c_i: \quad r = r_p \end{aligned} \tag{9}$$

Integrînd, se obține ecuația vitezei de evaporare (Maxwell-Langmuir):

$$I = 4\pi r_p D\,(c_i - c_0) \tag{10}$$

Această ecuație adaptată pentru condițiile experimentale specifice a fost folosită pentru rezolvarea unei probleme inverse, și anume calculul coeficientului de difuziune al vaporilor de apă în aer, obținîndu-se valori apropiate de cele mai precise măsurători [24].

Se poate demonstra că, pentru condiții statice, numerele de transport, respectiv termenii liberi ai ecuațiilor (6) și (7), sînt date de relațiile:

$$Nu = 2 \tag{11}$$

$$Sh = 2 \tag{12}$$

b) **Transfer de masă în condiții convective**

Datorită analogiei formale a ecuațiilor 1—4 și datorită faptului că procesul este controlat de stratul-limită, ecuațiile criteriale vor prezenta, de asemenea, o analogie formală:

$$Nu = f\,(Re, Pr) \tag{13}$$

$$Sh = f\,(Re, Sc) \tag{14}$$

Cîteva ecuații criteriale propuse în literatură sînt rezumate în tabela 1. Trebuie subliniat că aceste ecuații conțin coeficienții parțiali de transfer „externi" pentru modelul unei picături „rigide". În anumite condiții (curgere vîscoasă, gradienți mari de temperatură și concentrație), în interiorul picăturii apar curenți de circulație care intensifică viteza de transfer față de o picătură considerată „rigidă". Circulația crește cu mărimea picăturii și a raportului viscozităților celor două faze. Factorul de intensificare este aproximativ $1{,}9\ Pr^{1/6}$.

Cele mai multe ecuații sînt de forma:

$$Nu = f(Pe) \text{ pentru } Pe < 1,\ Re < 1 \tag{15}$$

$$Nu = a + b\ Re^m Pr^n \text{ pentru } Re > 1 \tag{16}$$

în care a, b, m, n sînt constante.

Valorile date de Ranz și Marschall [28, 29], $a = 2$, $b = 0{,}60$, $n = 1/2$, $m = 1/3$, bazate pe un număr mare de experiențe, sînt în general recomandate în literatură, astfel că ecuațiile (13) și (14) capătă forma:

$$Nu = 2 + 0{,}60\ Re^{1/2} Pr^{1/3} \tag{17}$$

$$Sh = 2 + 0{,}60\ Re^{1/2} Sc^{1/3} \tag{18}$$

Intervalul de variație al criteriului Reynolds (1—100) se întîlnește frecvent în aplicațiile industriale.

Steinberger și Treybal [33] au propus o ecuație mai generală, care include atît convecția forțată cît și cea liberă:

$$Nu = Nu^* + 0{,}347\ Re^{0,62} Pr^{0,31}, \tag{19}$$

unde:

$Nu^* = 2 + 0{,}569\ (Gr \cdot Pr)^{0,25}$

valabilă în domeniul: $(Gr \cdot Pr) < 10^8$.

O formulă de calcul al timpului, în care raza picăturii se micşorează de la r_{p0} la r_p, se poate deduce egalînd cantitatea de căldură transmisă de mediu picăturii cu cantitatea de căldură necesară evaporării:

$$Q = I \cdot L = Nu \cdot 2\pi r_p \bar{\lambda} (t_0 - t_i) \qquad (20)$$

$$I = -4\pi r_p^2 \rho_p \frac{dr_p}{d\tau} = \frac{4\pi r_p \bar{\lambda} (t_0 - t_i)}{L} (1 + bRe^m\ Pr^n) \qquad (21)$$

Dacă se aleg pentru constante valorile: $b = 0{,}30$, $m = {}^1/_2$, $n = {}^1/_3$ şi se notează:

$$\omega = \frac{\bar{\lambda}(t_0 - t_i)}{\rho_p L} \quad (22); \quad \varepsilon = 0{,}30\ Pr^{1/3} \left(\frac{2v_0 g}{\eta} \right)^{1/2} \quad (23)$$

se obţine ecuaţia:

$$-\frac{r_p\, dr_p}{1 + \varepsilon r_p^{1/2}} = \omega d\tau \qquad (24)$$

care, prin integrare, duce la expresia:

$$\tau = \frac{1}{\omega} \left(\frac{2}{3\varepsilon} r_p^{3/2} - \frac{1}{\varepsilon^2} r_p + \frac{2}{\varepsilon^3} r_p^{1/2} - \frac{2 \ln (1 + \varepsilon r_p^{1/2})}{\varepsilon^4} \right)_{r_p}^{r_{p0}} \qquad (25)$$

Considerînd $r_p = 0$, se obţine expresia timpului total τ_0 de evaporare a unei picături cu raza iniţială r_{p0}.

Reprezentările grafice ale relaţiei (25) în coordonate logaritmice duc la curbe cu alura apropiată de drepte. Pe baza lor se poate calcula timpul τ pentru condiţii experimentale date.

c) Temperatura picăturii

În timpul evaporării, datorită căldurii latente preluate de vapori, temperatura picăturii va fi mai mică decît a mediului gazos. Pentru o bună aproximare la lichidele pure se poate lua temperatura termometrului umed. În cazul picăturilor care conţin solide dizolvate, scăderea corespunzătoare a presiunii de vapori permite stabilirea rapidă a unui film de saturaţie la interfaţă, în echilibru dinamic; atît timp cît această stare există, această aproximaţie rămîne valabilă. Formarea unei cruste la suprafaţă distruge echilibrul, viteza de uscare scade continuu şi corespunzător creşte temperatura. Pentru picături care conţin lichide inerte în suspensie, scăderea presiunii de vapori este neglijabilă şi, în consecinţă, atît viteza de uscare cît şi temperatura vor fi egale cu cea a unei picături de lichid pur de aceeaşi mărime, evaporată în condiţii identice.

O tratare matematică riguroasă a distribuţiei temperaturii în interiorul unei picături pentru diverse situaţii este dată în referinţa [25].

În tabela 2 sînt date cîteva din lucrările mai importante privind transferul de masă şi de căldură la evaporarea picăturilor în mediu gazos.

Aspectele tehnologice şi economice ale uscării prin pulverizare sînt tratate într-un articol de sinteză [20], care cuprinde o bibliografie foarte largă privind acest subiect.

Tabela 2

Subiecte	Bibliografie
Evaporarea picăturilor de lichide pure	[4, 5, 6, 7, 10, 11, 13, 16, 17, 26, 27, 28, 29, 31, 33, 35, 36]
Evaporarea picăturilor soluţii de solide	[2, 29, 31]
Evaporarea picăturilor amestecuri de lichide	[22, 23, 30]
Evaporarea picăturilor la temperaturi înalte	[7, 14, 25]
Evaporarea din sfere poroase	[15, 18, 23, 29, 36]
Temperatura picăturii	[11, 25]

II. TEHNICI EXPERIMENTALE

Tehnicile experimentale pot fi clasificate în două categorii:

— metoda diametrului constant;

— metoda diametrului variabil.

Prima tehnică, aplicată de Ranz şi Marschall [28], constă în formarea unei picături la capătul unei capilare, aşezată vertical şi paralelă curentului de gaz. Viteza de evaporare se obţine măsurînd debitul de lichid necesar menţinerii picăturii la un diametru constant. Această tehnică este limitată însă la temperaturi mici ale gazului (sub 100°C). La temperaturi mai mari, datorită vaporizării lichidului din capilară, apar bule care împing picătura, desprinzînd-o. Aplicarea unor „mijloace de răcire" poate afecta într-o măsură mai mare sau mai mică spectrul liniilor de curent din jurul picăturii.

În cea de-a doua tehnică, picăturile pot fi suspendate pe fire subţiri cu diametrul mai mic de 100 μ, aşezate orizontal (fire de sticlă, fire metalice, termocupluri) sau aşezate vertical (fire de sticlă, ace metalice, implantate în vîrful unor baghete etc.). Cinetica procesului se determină urmărind descreşterea picăturii în timp cu ajutorul unui sistem optic, prin fotografiere sau cinematografiere. Curbele $d_p^2 = f(\tau)$ nu sînt linii drepte, avînd o curbură îndreptată în sensul descreşterii lente a valorii absolute a tangentei. În calculul numerelor Nu şi Sh intervine direct valoarea instantanee a tangentei $-\frac{\partial d_p^2}{\partial \tau}$.

Această metodă s-a aplicat la studiul evaporării picăturii la temperaturi înalte [14], precum şi la studiul evaporării picăturilor de soluţii binare, în care cinetica procesului s-a urmărit prin variaţia tensiunii superficiale [22, 23].

Criteriile Nusselt şi Sherwood se calculează înlocuind datele experimentale în relaţiile:

$$Nu = -\frac{1}{4} \frac{\rho_p \cdot L}{\Delta t \cdot \bar{\lambda}} \cdot \left(\frac{\partial d_p^2}{\partial \tau} \right) \qquad (26)$$

$$Sh = -\frac{1}{4} \frac{\rho_p \overline{M}_n p_f}{D \bar{\rho} \Delta p_A} \cdot \left(\frac{\partial d_p^2}{\partial \tau} \right) \qquad (27)$$

În studiul proceselor industriale apare adeseori necesitatea determinării vitezei de evaporare a pică-

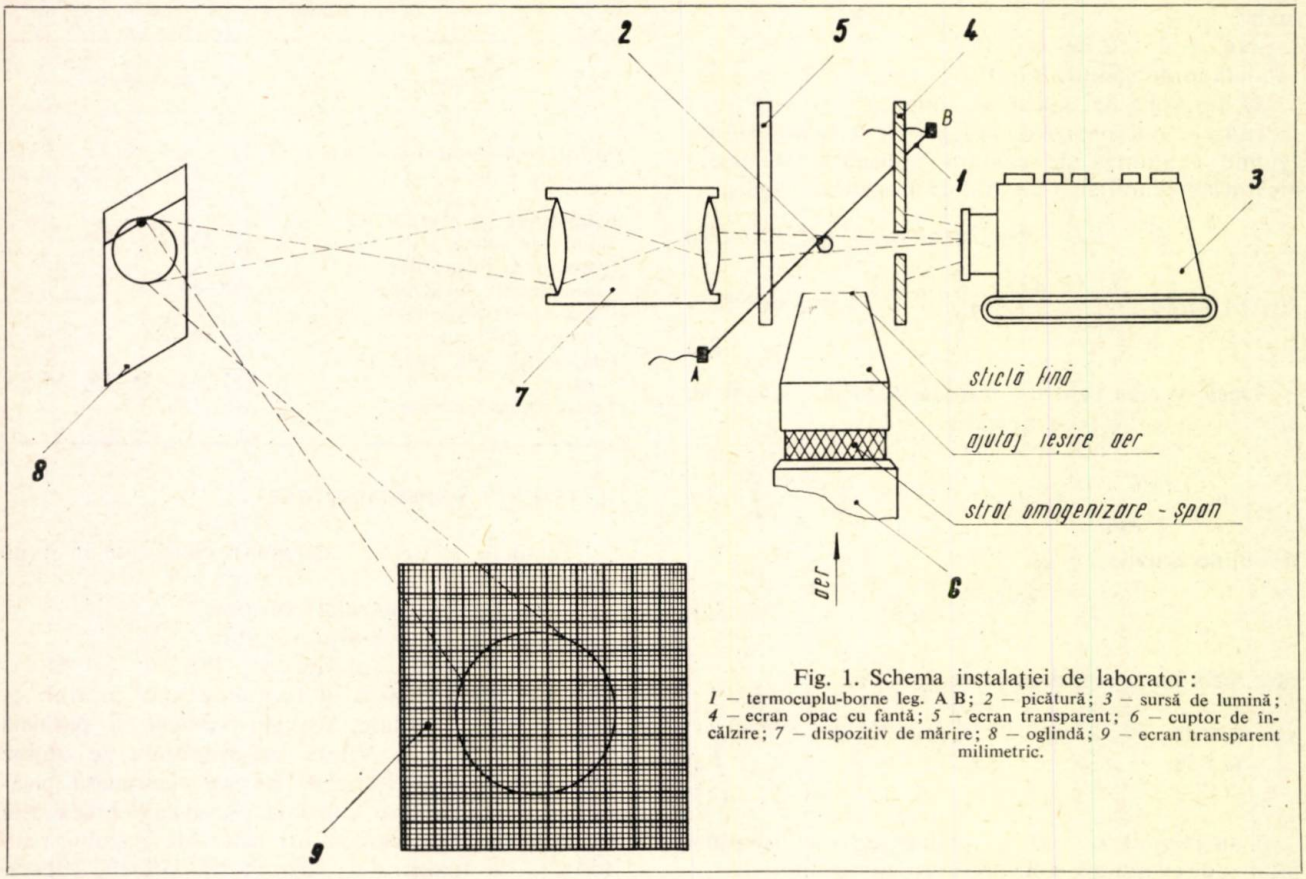


Fig. 1. Schema instalației de laborator:
1 — termocuplu-borne leg. A B; *2* — picătură; *3* — sursă de lumină; *4* — ecran opac cu fantă; *5* — ecran transparent; *6* — cuptor de încălzire; *7* — dispozitiv de mărire; *8* — oglindă; *9* — ecran transparent milimetric.

turilor în condiții specifice. În acest scop, în prezenta lucrare s-a experimentat o instalație și s-a propus o metodă de lucru accesibilă laboratoarelor uzinale și care permite, concomitent cu determinarea vitezei de evaporare, și valabilitatea utilizării corelațiilor adimensionale.

În studiul de laborator s-au folosit picături libere sau suspendate, evaporate, în general, în aer. Utilizarea picăturilor libere, deși reprezintă situația reală, nu a permis decît efectuarea unor observații limitate și incerte. Prin suspendarea picăturilor s-au obținut în schimb rezultate reproductibile.

În figura 1 este prezentată schematic instalația de laborator, care se compune din:

a) surse de aer cu debit reglat și măsurat;

b) conductă pentru transportul aerului, prevăzută cu încălzire reglabilă;

c) ajutaj de distribuție, prevăzut cu o zonă de uniformizare a temperaturii și avînd la ieșire o plasă fină de cupru pentru laminarea curentului;

d) sistem de măsură a temperaturii format din:

— suporți pentru termocupluri (50 μ) din cupru-constantan;

— vas de termostatare a sudurii reci;

— indicatoare continue de temperatură (milivoltmetre);

— punte de măsură a temperaturii prin tensiune electromotoare cu precizia de 0,01 mV;

e) sistem optic de urmărire, format dintr-un proiector tip IOR și un dispozitiv de mărire cu lentile cu ajutorul căruia imaginea picăturii se proiectează pe un ecran, obținîndu-se în acest fel o bună vizualizare a procesului de evaporare.

Puterea de mărire variază în funcție de distanța la care este așezat ecranul, de exemplu la 3 m este de 50 *x*, iar prin utilizarea unei oglinzi de reflexie se poate mări la peste 100 *x*. O picătură de 1 mm apare deci pe ecran cu un diametru de 10 cm. Acest fapt este deosebit de avantajos atunci cînd se urmărește descreșterea diametrului în timp sau în cazul aplicării metodei diametrului constant, permițînd efectuarea unor măsurători precise și comode. În condiții mai bune se pot studia și alte fenomene interesante în cazul evaporării picăturilor, cum ar fi, spre exemplu, circulația internă, apariția unor structuri solide, etc.

Modul de lucru

S-a studiat evaporarea picăturilor de apă într-un curent de aer; picăturile au fost suspendate pe un fir de constantan de 50 μ, așezat orizontal la o distanță de 0,5 cm de ajutajul de ieșire al aerului. S-au folosit picături cu diametrul inițial de 1—2 mm. Cinetica procesului s-a stabilit prin luarea periodică de fotografii, lucrînd la întuneric și aparinzînd direct becul proiectorului. S-a constatat că un interval de 5 s este suficient pentru o descreștere vizibilă a diametrului. În medie s-au făcut pentru fiecare test 20 de fotografii. Gradul de mărire a fost de 37 x, suficient de mare pentru a permite integrarea grafică a suprafeței picăturii direct pe fotografii.

Temperatura picăturii s-a urmărit continuu cu un indicator milivoltmetric, pentru măsurători precise folosindu-se metoda potențiometrică. S-a constatat că practic aceasta este egală cu temperatura adiabatică de saturație.

Tabela 3

v_0	d_p	$-\partial d_p^2/\partial\tau$	t	t_0	Re	Nu		Sh	
cm/s	cm	cm²/s × 10^4	°C	°C		experimental	calculat	experimental	calculat
90	0,115	2,22	109,5	34,5	52,6	6,10	5,92	5,85	5,72
90	0,0575	1,71	109,5	34,5	26,9	4,6	4,8	4,52	4,65
90	0,0956	2,01	109,5	34,5	44,5	5,48	5,6	5,28	5,41
90	0,123	2,30	109,5	34,5	56,5	6,30	6,05	6,06	5,95
90	0,038	1,61	109,5	34,5	18,0	4,40	4,29	4,25	4,16
34	0,535	1,39	109,5	34,5	8,7	3,80	3,6	3,67	3,51
128	0,095	2,26	109,5	34,5	52	6,20	5,9	5,96	5,69
128	0,765	1,09	109,5	34,5	35	5,2	5,00	5,01	5,03

$p_t = 750$ torr; $p_{Ai} = 41$ torr; $p_{Ao} = 11$ torr; $D = 3{,}6 \cdot 10^{-1}$ cm²/s; $\rho_p = 0{,}996$ g/cm³;
$L = 582{,}3$ cal/g; $\bar{\lambda} = 0{,}7 \cdot 10^{-4}$ cal/cm.s. grd; $\bar{\rho} = 1{,}05 \cdot 10^{-3}$ g/cm³; Pr = 0,72; Sc = 0,63.

Rezultate experimentale

Reprezentînd variaţia pătratului diametrului picăturii în timp, s-au construit curbele de evaporare (fig. 2). Pentru calculul criteriilor Nu şi Sh s-au utilizat relaţiile (26) şi (27). Proprietăţile de transport au fost luate din lucrarea lui R a n z şi M a r s h a l l, deoarece s-a urmărit verificarea relaţiilor propuse de aceştia. Cîteva din determinările experimentale sînt reproduse în tabela 3. Rezultatele experimentale au fost bine corelate de ecuaţiile lui Ranz şi Marshall (fig. 3).

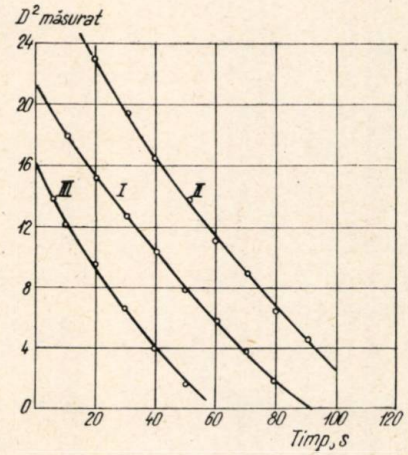


Fig. 2. Diagrame de evaporare.

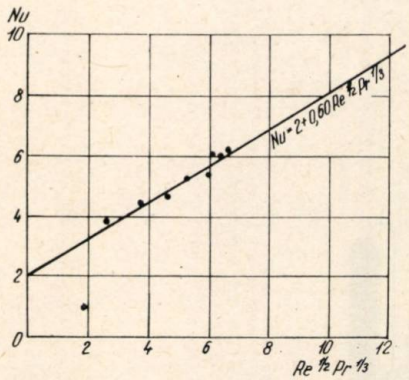


Fig. 3. Transfer de căldură.

Concluzii

1. Se prezintă consideraţiile teoretice şi tehnicile experimentale privind transferul simultan de masă şi de căldură în cazul evaporării picăturilor.

2. Se propun o instalaţie originală şi o tehnică de lucru perfecţionată, pentru studiul evaporării picăturilor suspendate; vizualizarea fenomenului studiat se realizează cu ajutorul unui sistem optic simplu şi accesibil oricărui laborator.

3. Rezultatele experimentale obţinute concordă cu alte date din literatură.

4. Instalaţia şi tehnica experimentală prezentate pot fi utilizate pentru obţinerea datelor necesare privind cinetica unor fenomene de transfer simultan de căldură şi de masă în cazul picăturilor (uscarea soluţiilor şi suspensiilor, răcirea şi umezirea, extracţia, absorbţia etc.).

NOTAŢII

c — concentraţia;
c_p — căldura specifică a gazului la presiune constantă;
d_p — diametrul picăturii;
D — coeficientul de difuziune al vaporilor în gaz;
g — acceleraţia gravitaţiei;
k_g — coeficientul parţial de transfer de masă;
L — căldura latentă de evaporare;
m — masa;
M — masa moleculară a lichidului în picătură;
$\overline{M}$ — masa moleculară medie a amestecului vapori-gaz în zona de transfer;
p_A — presiunea parţială a componentului care difuzează;
p_t — presiunea totală;
$p_f = (p_t - p_A)_m$ — valoarea medie în zona de transfer;
$p = p_A/v_0^2\rho$ — presiunea adimensională;
r — distanţa radială considerată din centrul picăturii;
r_p — raza picăturii;
$R = r/d_p$ — distanţa adimensională;
t — temperatura;
$T = \dfrac{t - t_i}{t - t_0}$ — temperatura adimensională;
v_o — viteza gazului (v_r — componenta radială, v_θ — componenta tangenţială);
$V_r = \dfrac{v_r}{v_0}$, $V_\theta = \dfrac{v_\theta}{v_0}$ — componentele vitezei sub formă adimensională;
α_g — coeficientul parţial de transfer de căldură;
β — coeficientul de dilatare termică;
τ — timpul;
λ — conductivitatea termică a gazului;
$\bar{\lambda}$ — valoarea medie în zona de transfer;

ρ — densitatea gazului;
$\bar{\rho}$ — valoarea medie în zona de transfer;
ρ_p — densitatea picăturii;
η — viscozitatea dinamică a gazului;

$Ar = \frac{d_p^3 \rho g^2}{\eta^2} \frac{\Delta\rho}{\rho}$ — numărul lui Arhimede;

$Gr = \frac{d_p^3 \rho g^2}{\eta^2} \beta \Delta t$ — numărul lui Grashof;

$Nu = \alpha_g . d_p/\lambda$ — numărul lui Nusselt;
$Pe = Re \cdot Pr$ — numărul lui Peclet ;

$Pr = \frac{c_p \eta}{\lambda}$ — numărul lui Prandtl;

$Re = \frac{w d_p \rho}{\eta}$ — numărul lui Reynolds;

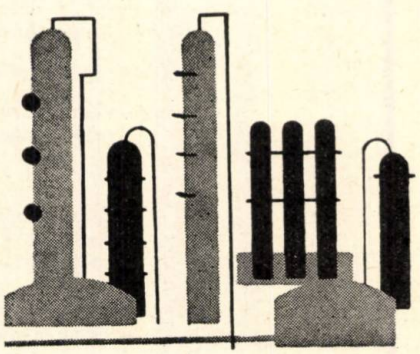
$Sc = \eta/\rho D$ — numărul lui Schmidt;
$Sh = k_g \bar{M} d_p P_f/D$ — numărul lui Sherwood;

INDICI

i — valoarea la interfață;
O — valoarea în curentul de gaz;

Bibliografie

1. Bowman, C. W. Ward, D. M., Johnson, A. I. şi Trass, O. În: Can. J. Chem. Eng., **39**, 1961, p. 9.
2. Chalesworth, D. M. şi Marschall, W. R. jr. În: A. I. Ch.E.J. **6**, 1960, p. 9.
3. Constant, G. L. şi Seymour, C. În: A. I. Ch. E. J., **9**, 1963, p. 109.
4. Curievici, I., Marinescu, M. şi Vălu, F. În: Bul. Inst. Polit. Iaşi, 1958.
5. Dietz, H. În: Chem. Tech., **15**, 1963, p. 463.
6. Downing, C. G. Dissertation Abstracts, **20**, 1960, p. 4 611.
7. Downing, C. G. În: A. I. Ch. E. J., **12**, 1967, p. 760.
8. Friedlander, S. K. În: A. I. Ch. E. J. **3**, 1957, p. 43.
9. Frisch, H. L. În: J. Chem. Phys., **22**, 1954, p. 123.
10. Frössling, N. În: Gevlands Beitr. Geophsys., **52**, 1938, p. 160.
11. Fuchs, N. A. Evaporarea şi creşterea picăturilor în mediu gazos, Ed. Acad. U.R.S.S., Moscova, 1958.
12. Garner, F. H. şi Suckling, R. D. În: A. I. Ch. E. J., **4**, 1958, p. 114.
13. Hsu, N. T., Sato, K. şi Sage, B. H. În: Ind. Eng. Chem., **46**, 1954, p. 870.
14. Hoffman, T. W. şi Gauvin, W. H. În: Can. J. Chem. Eng., **38**, 1960, p. 129.
15. Ingebo, R. D. În: Chem. Eng. Progr., **48**, 1952, p. 403.
16. Kinzer, G. D. şi Gunn, R. În: J. Meteor., **81**, 1951, p. 71.
17. Kracks, R. şi Puckett, J. În: J Colloid. Sci., **19**, 1964, p. 765.
18. van Krevelen, D. W. şi Hoftijzer, P. J. În: J. Chem. Soc. Ind., **68**, 1949, p. 59.
19. Kronig, R. şi Bruijstein, J. În: Appl. Sci. Res. **A2**, 1950, p. 439.
20. Masters, K. În: Ind. Eng. Chem., **60**, 1968, p. 53.
21. Meisel, R. D. şi Sherwood, T. K. În: Chem. Eng. Progr., **46**, 1956, p. 131.
22. Morikawa, A. şi Keii, T. În: Chem. Eng. Sci., **20**, 1965, p. 255.
23. Morikawa, A. şi Keii, T. În: Chem. Eng. Sci., **22**, 1967, p. 255.
24. Nujnii, V. şi Şimanski, C. În: Kolloidn. J, **27**, 1965, p. 583.
25. Parks, J. M., Ablow, C. şi Wise, H. În: A. I. A. A. J., **4**, 1966, p. 1 032.
26. Plitt, I. G. În: J. Prikl. Him., **38**, 1965, p. 135.
27. Radusch, R. În: Chem. Ing. Tech., **28**, 1956, p. 275.
28. Ranz, W. E. şi Marschall, W. R. jr. În: Chem. Eng. Progr. **48**, 1952, p. 141.
29. Ranz, W. E. şi Marschall, W. R. jr. În: Chem. Eng. Progr. **48**, 1952, p. 173.
30. Rawson, N., Chinn, J. şi Stevens, W. În: A. I. Ch. E. J., **7**, 1961, p. 448.
31. Schlerender, E. U. În: Intern. J. Heat Mass Trans., **7**, 1964, p. 49.
32. Siedeman, S. În: Advances in Chem. Eng., **6**, 1966, p. 207.
33. Steinberger, R. L. şi Treybal, R. E. În: A. I. Ch. E. J., **6**, p. 227.
34. Ward, D. M., Trass, O. şi Johnson, A. I. În: Can, J. Chem. Eng. **40**, 1962, p. 164.
35. Wright, P. C. În: Proced. Roy. Soc. Edinburg, A **66**, P. 2, 1962, p. 65.
36. Ziegler, E. N. şi Holmes, J. T. În: Chem. Eng. Sci., **21**, 1966, p. 117.
37. Zung, J. T. În: J. Chem. Phys., **46**,1967, p. 2 064.



M. Peculea şi M. Boian

INSTALAŢIE BITERM—BIBARĂ PENTRU SEPARAREA DEUTERIULUI PRIN SCHIMB IZOTOPIC ÎNTRE TREI FLUIDE

Studii experimentale [1, 2] au arătat modul de comportare a schimbului izotopic catalizat eterogen, între apă şi hidrogen. Studiile s-au referit la un proces complex, care constă din asocierea unui proces de distilare cu o reacţie catalitică de schimb:

$$\begin{aligned} H_2O_{(L)} + HDO_{(V)} &\rightleftharpoons HDO_{(L)} + H_2O_{(V)} \\ H_2O_{(V)} + HD &\rightleftharpoons HDO_{(V)} + H_2 \end{aligned} \qquad (1)$$

respectiv privit global, procesul tratează schimbul izotopic:

$$H_2O + HD \rightleftharpoons HDO + H_2 \qquad (2)$$

şi este caracteristic concentraţiilor reduse în deuteriu.

Schema de principiu a procesului elementelor este arătată în figura 1, el fiind realizat pe coloane în flux continuu.

Apa curge sub forma unui film de lichid, a cărui temperatură este menţinută tot timpul inferioară celei a catalizatorului. Diferenţa de temperatură între lichid şi catalizator a fost adusă la o valoare minimă din punct de vedere tehnic, respectiv 20°C. Pentru menţinerea acestei diferenţe de temperatură, în tot lungul coloanei se introduce căldură de partea catalizatorului şi se extrage de partea filmului de lichid. Saturaţia hidrogenului este dictată de temperatura suprafeţei lichidului, ele curgînd în contracurent.

Factorul de separare, egal în cazul de faţă cu constanta de echilibru, este definit de:

$$\alpha = \frac{[HDO]\,[H_2]}{[HD]\,[H_2O]} \qquad (3)$$

pentru reacţia globală (2) şi prezintă o variaţie accentuată cu temperatura, aşa după cum rezultă din figura 2. Această proprietate permite realizarea unui procedeu de separare, denumit convenţional „biterm" şi care se realizează asociind două coloane de schimb izotopic, operate la temperaturi diferite, o coloană caldă şi una rece [3].

Funcţionarea ansamblului biterm rezultă din figura 3, unde este indicată circulaţia în contracurent a celor două faze, lichidă şi gazoasă, transportul de deuteriu şi variaţia concentraţiei izotopului greu (deuteriu), în cele două faze. Datorită constantelor de echilibru, diferite ca valoare în cele două coloane, transportul transversal de deuteriu se desfăşoară în sensuri diferite între cele două fluide, şi rezultatul obţinut este o acumulare, în baza unui transport longitudinal al izotopului, în ambele faze, către locul de legătură a celor două coloane, respectiv la baza coloanei reci şi la capul superior al coloanei calde.

Acest lucru permite ca dintr-un punct situat între cele două coloane, din una din faze, în cazul de faţă din cea lichidă, să se extragă o anumită cantitate, care formează un produs îmbogăţit în izotopul greu.

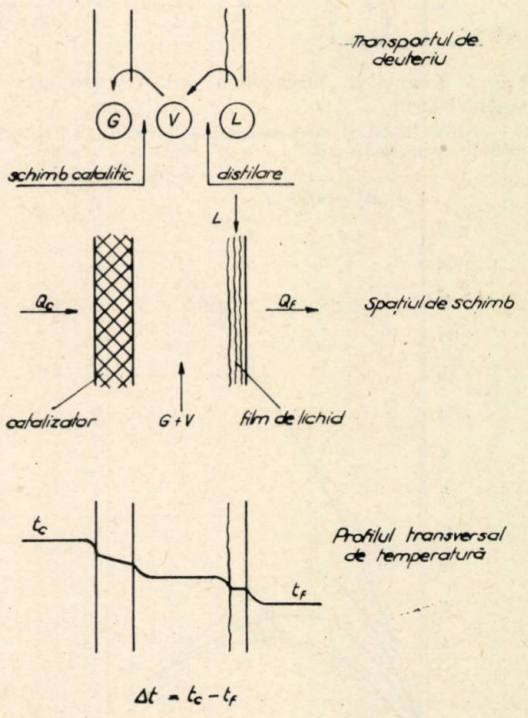


Fig. 1. Structura spaţiului de schimb:
L — lichid; G — gaz; V — vapori; Q — caldură; t — temperatură.

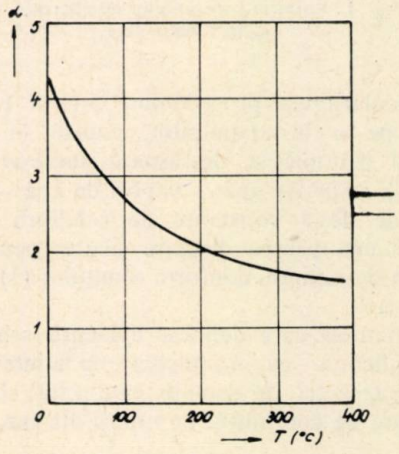


Fig. 2. Variaţia factorului de separare α cu temperatura.

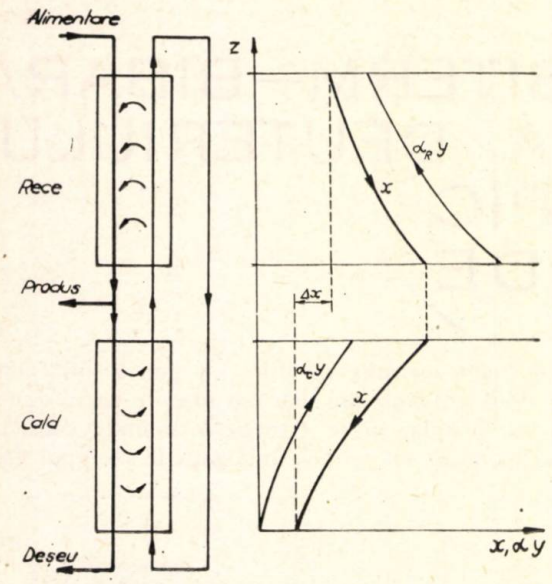


Fig. 3. Schema de principiu a separării izotopice în sistem biterm:

x — raportul molar al componentei grele în lichid; y — raportul molar al componentei grele în gaz; α — factorul de separare.

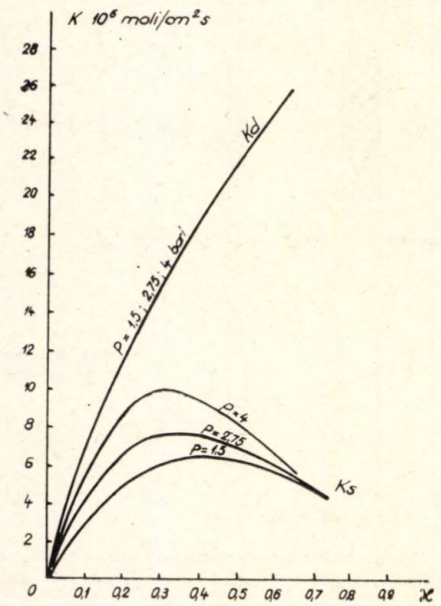


Fig. 4. Variația constantelor de eficiență k_d și k_s în funcție de $\varkappa$.

Particularitatea procedeului, care a fost experimentat pe o instalație-pilot, constă în faptul că schimbul izotopic se desfășoară succesiv între trei fluide [4], respectiv apă — vapori de apă — hidrogen, definit de două constante de echilibru α_d și α_s, respectiv una pentru distilare și alta pentru reacția catalitică de schimb, conform ecuațiilor (1) și schemei din figura 1.

Constantele care definesc eficiența schimbului la interfața lichid — gaz, k_d (distilare) și la interfața gaz — solid, k_s (reacția de schimb catalizată) sînt puternic influențate de conținutul de vapori din gaz, definit de:

$$\varkappa = \frac{p_v}{p}, \qquad (4)$$

unde p_v este presiunea parțială a vaporilor de apă și p-presiunea totală din coloană, și, în mai mică măsură, de presiunea p. Figura 4 reprezintă variația constantelor k_d și k_s în funcție de $\varkappa$ și p.

Consecința acestei particularități, respectiv a variației lui k_d și k_s cu $\varkappa$, la realizarea unui procedeu biterm de separare, duce în mod obligatoriu la un sistem care să fie operat nu numai la două temperaturi diferite, ci și la două presiuni diferite [5], pentru a obține o maximă eficiență a lui. Astfel, procedeul de separare va fi denumit, convențional, „biterm-bibar".

Verificarea comportării tehnologice a unui procedeu de separare izotopică biterm-bibar s-a efectuat pe o instalație-pilot, construită special pentru acest scop, capabilă să fie experimentată într-un domeniu de variație largă a principalilor parametri de care depinde performanța instalației.

Schema de principiu a instalației de separare biterm-bibară este prezentată în figura 5. Ea este o instalație experimentală, de verificare și simulare a unui procedeu de separare izotopică, cu circulația fluidelor în circuit închis.

Instalația se compune din două coloane, formate fiecare dintr-un fascicul de șapte tuburi, avînd o structură a spațiului de schimb (fig. 1) identică cu cea încercată pe un stand [1] și a cărei comportare este prezentată în figura 4. Coloanele, la partea inferioară, sînt echipate cu cîte un saturator multitubular [6], fiind prevăzute după capul superior cu cîte un condensator și un separator de lichid. Aceste două elemente au scopul de preparare a gazului la parametrii termodinamici din interiorul coloanei, respectiv de asigurare a circulației gazului și vaporilor în afara ansamblului saturator — coloană — condensator. Circulația fluidelor rezultă din figura 5.

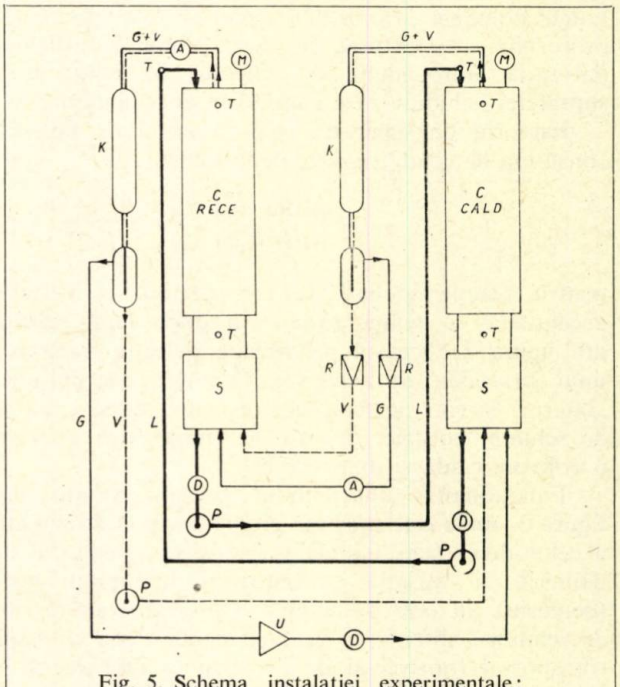


Fig. 5. Schema instalației experimentale:

C — coloană; S — saturator; K — condensator U — compresor; P — pompă dozatoare; R — reductor de pres.; T — termometru; M — manometru; D — debitmetru; A — analiză izotopică; G — hidrogen; V — vapori de apă; L — apă.

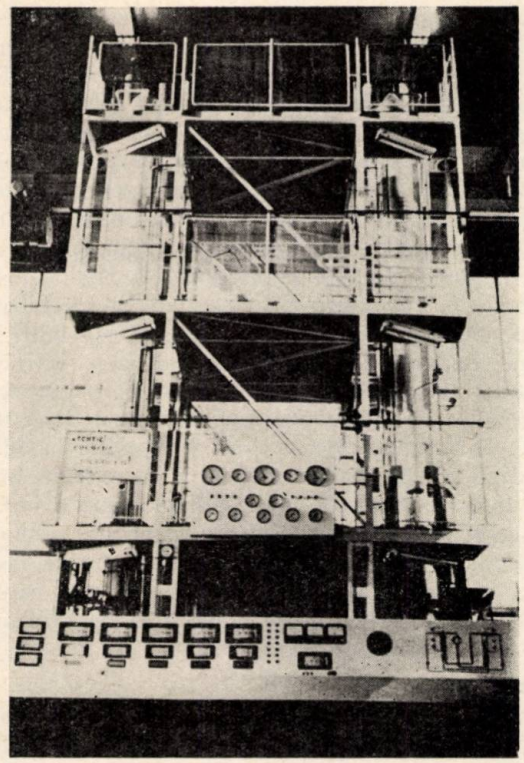


Fig. 6. Vedere asupra coloanelor instalației experimentale de separare în sistem biterm-bibar:

În cursul experiențelor, regimul stabil de funcționare a fost obținut printr-un sistem de menținere automată a temperaturilor interfeței de distilare și de reacție catalitică, a saturației și a diferenței de presiune între coloane. Regimul termic și domeniul stabil de funcționare a instalației au fost determinate experimental cu anticipație [7].

Măsurătorile au fost efectuate cu următoarea precizie pentru temperaturi 0,5%, presiuni 0,6%, debitul de lichid 1%, debitul de gaz 3%, concentrațiile izotopice 2%. Variația debitului de lichid la repartizarea pe cele șapte tuburi a fost sub 1%. Punctele de măsură sînt indicate pe schema din figura 5.

O vedere a instalației, respectiv a coloanelor dinspre panoul de comandă, este redată în figura 6.

Domeniul experimental în care instalația putea fi operată era:

temperatura coloanelor	60—150°C
presiunea gazului	1—6 bari
participația de vapori	0,1—0,5
debitul de gaz	1—3 Nm^3/h

Definită separarea ca raportul concentrațiilor izotopice ale gazului (hidrogen) pentru capetele unei coloane, mărime principală ce caracterizează o instalație de separare izotopică, s-a urmărit să se determine variația ei în funcție de diferența dintre factorii de separare din cele două coloane și exploatarea instalației către o valoare maximă a separării, limitată experimental de performanța agregatelor.

Dată fiind variația constantelor care definesc eficiența cu participația de vapori $\varkappa$ și că în jurul valorii $\varkappa = 0{,}3$ eficiența devine maximă, s-a căutat să se demonstreze experimental că separarea, la rîndul ei, este o funcție de $\varkappa$ și prezintă o valoare maximă.

Primul rezultat experimental ce trebuie consemnat este realizarea unei separări izotopice într-un sistem biterm-bibar.

Pentru determinarea performanțelor instalației în funcție de parametrii de funcționare a ei, s-a convenit ca, pentru o mai intuitivă reprezentare a rezultatelor, să se considere variația separării în funcție de diferența factorilor de separare, factorul de separare fiind definit de expresia (3) și calculat după L o n d o n [3], el avînd, în cazul de față, o dependență atît de temperatură cît și de $\varkappa$, respectiv de presiune. Realizarea unor separări mari se datorește faptului că specificul procesului permite o creștere a separării nu numai prin diferențierea temperaturilor celor două coloane, ci și prin diferențierea presiunilor lor de lucru. În figura 7 este prezentată variația separării cu diferența factorilor de separare $\Delta\alpha$.

Experiența a demonstrat dependența separării de participația de vapori $\varkappa$ și de existența unei valori maxime a ei, care corespunde cu valoarea maximă a eficienței procesului elementar. În tabela 1 și figura 8 se ilustrează comportarea separării instalației în funcție de $\varkappa$.

Performanțele maxime ale instalației, în limita capacității agregatelor, au fost obținute prin creșterea diferențelor de temperatură și presiune față de datele din tabela 1. Pentru același $\varkappa$ în ambele coloane, egal cu 0,3, și raport de presiuni de 6/1,2 bari, separarea obținută a fost de 1,34. Separarea maximă de 1,665 s-a realizat pentru același raport de presiuni, dar $\varkappa$ diferiți, respectiv 0,35 în coloana caldă și 0,25 în coloana rece, ceea ce a permis o mărire în plus a diferenței de temperatură între coloane (122—69°C).

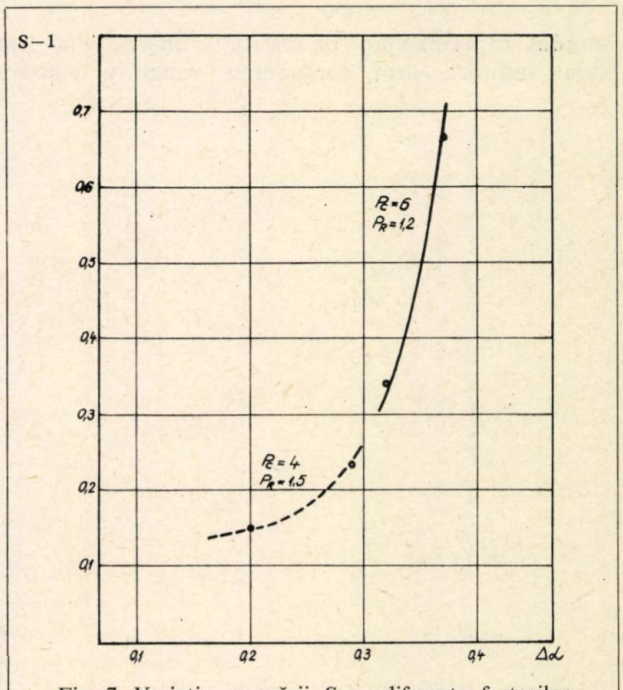


Fig. 7. Variația separării S cu diferența factorilor de separare dintre coloanele caldă și rece, $\Delta\alpha$:
P_C = presiunea în coloana caldă; P_R = presiunea în coloana rece.

Reproducerea constantelor care definesc eficiența schimbului izotopic, respectiv k_d și k_s, măsurate pe

Tabela 1

$\varkappa$	RECE		CALD		G	$\Delta\alpha$	S
	P	T	P	T			
0,25	1,5	74	4	100	3	0,2	1,154
0,3	1,5	78	4	105	3	0,29	1,233
0,35	1,5	82	4	109	3	0,2	1,15

$\varkappa = \frac{P_v}{P}$ participaţia de vapori;
P – presiunea absolută în coloană, bari;
T – temperatura filmului de lichid, °C;
G – debitul de hidrogen, Nm³/h;
$\Delta\alpha$ – diferenţa factorilor de separare între coloana rece şi caldă;
S – separarea (raportul concentraţiilor izotopice ale hidrogenului pentru capetele coloanei).

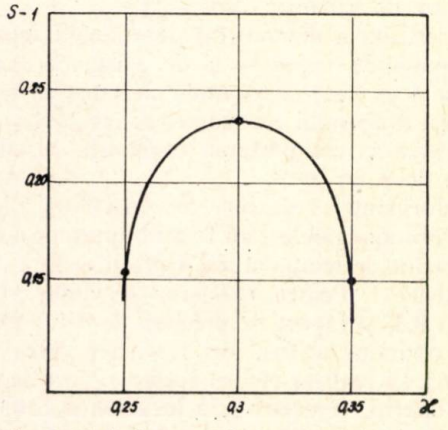


Fig. 8. Variaţia separării S cu participaţia de vapori din gaz.

standul experimental, în sistemul biterm-bibar s-a făcut indirect, prin compararea separării efective măsurate experimental şi valoarea separării calculată analitic [5]. Concordanţa foarte bună între aceste două valori permite să se afirme că, pe baza determinărilor experimentale pe un stand al constantelor k_d şi k_s [1] şi a ecuaţiilor care descriu fenomenul de transport izotopic în coloană [4], se poate proiecta cu certitudine o instalaţie de separare izotopică biterm-bibară bazată pe un schimb succesiv între trei fluide.

Realizarea şi experimentarea instalaţiei de separare izotopică au avut ca rezultat fixarea şi stăpînirea tehnologiei de separare în sistem biterm-bibar, a procesului de schimb izotopic succesiv între trei fluide apă — vapori de apă — hidrogen, verificarea metodei de proiectare şi a condiţiilor optime de exploatare. Procedeul realizat prezintă o bună stabilitate, şi instalaţia poate fi uşor adaptată la diferite condiţii de exploatare. Operată în circuit închis, instalaţia de separare biterm-bibară poate fi utilizată cu succes şi ca stand experimental pentru determinarea constantelor care definesc eficienţa coloanelor, respectiv a structurii spaţiului de schimb, mărimi necesare proiectării şi utile stabilirii optimului de exploatare.

Bibliografie

1. Hodor, I., Morar, N., Peculea, M. şi Sâmpăleanu, L. Determinarea constantelor de transport ale schimbului izotopic complex hidrogen — vapori de apă — apă, în condiţiile unui stand experimental. În: Studii şi cercetări de fizică (sub tipar).
2. Boian, M., Hodor, I., Peculea, M. şi Străulea, R. S. Eficienţa spaţiului de schimb cu structuri diferite dintr-o coloană de schimb izotopic catalizat hidrogen — vapori de apă — apă. Preprint I.F.A. I.S.-50-1968.
3. London, H. Separation of Isotopes, ed. George Newnes Ltd, London, 1961.
4. Palibroda, N. Approach to the Theory of Separating Columns with Successive Exchange between three Fluids. În: Zeitschrift für Naturforschung, **21**, nr. 6, 1966, p. 745–749.
5. Palibroda, N., Miron, C. şi Covaci, I. Sistem biterm de coloane cu schimb succesiv între trei fluide. Protocol I.F.A, 1967.
6. Hodor, I. Peculea, M. şi Sâmpăleanu, L. Influenţa parametrilor de regim asupra caracteristicilor funcţionale ale unui saturator. În: Rev. Chim. **17**, nr. 1, 1966, p. 28–31.
7. Peculea, M., Boian, M. şi Fătu, C. Studiul experimental al comportării termoenergetice a unei instalaţii de separare izotopică. În: Rev. Chim., **18**, nr. 9, 1967, p. 524–529.

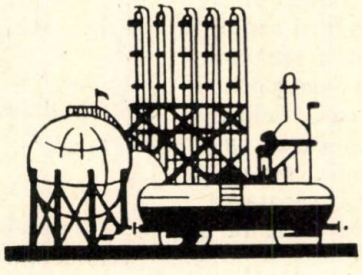


Tabela 1

$\varkappa$	RECE		CALD		G	$\Delta\alpha$	S
	P	T	P	T			
0,25	1,5	74	4	100	3	0,2	1,154
0,3	1,5	78	4	105	3	0,29	1,233
0,35	1,5	82	4	109	3	0,2	1,15

$\varkappa = \frac{P_v}{P}$ participaţia de vapori;
P – presiunea absolută în coloană, bari;
T – temperatura filmului de lichid, °C;
G – debitul de hidrogen, Nm³/h;
$\Delta\alpha$ – diferenţa factorilor de separare între coloana rece şi caldă;
S – separarea (raportul concentraţiilor izotopice ale hidrogenului pentru capetele coloanei).

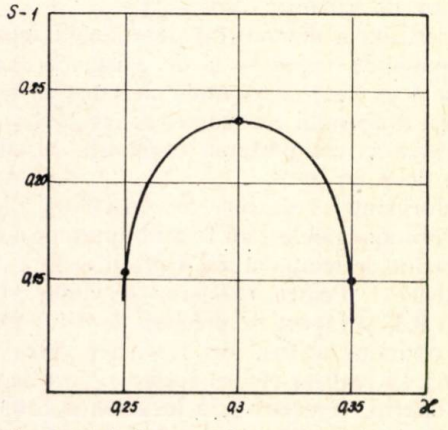


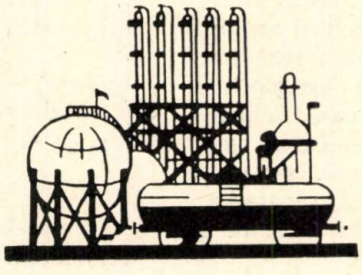
Fig. 8. Variaţia separării S cu participaţia de vapori din gaz.

standul experimental, în sistemul biterm-bibar s-a făcut indirect, prin compararea separării efective măsurate experimental şi valoarea separării calculată analitic [5]. Concordanţa foarte bună între aceste două valori permite să se afirme că, pe baza determinărilor experimentale pe un stand al constantelor k_d şi k_s [1] şi a ecuaţiilor care descriu fenomenul de transport izotopic în coloană [4], se poate proiecta cu certitudine o instalaţie de separare izotopică biterm-bibară bazată pe un schimb succesiv între trei fluide.

Realizarea şi experimentarea instalaţiei de separare izotopică au avut ca rezultat fixarea şi stăpînirea tehnologiei de separare în sistem biterm-bibar, a procesului de schimb izotopic succesiv între trei fluide apă — vapori de apă — hidrogen, verificarea metodei de proiectare şi a condiţiilor optime de exploatare. Procedeul realizat prezintă o bună stabilitate, şi instalaţia poate fi uşor adaptată la diferite condiţii de exploatare. Operată în circuit închis, instalaţia de separare biterm-bibară poate fi utilizată cu succes şi ca stand experimental pentru determinarea constantelor care definesc eficienţa coloanelor, respectiv a structurii spaţiului de schimb, mărimi necesare proiectării şi utile stabilirii optimului de exploatare.

Bibliografie

1. Hodor, I., Morar, N., Peculea, M. şi Sâmpăleanu, L. Determinarea constantelor de transport ale schimbului izotopic complex hidrogen — vapori de apă — apă, în condiţiile unui stand experimental. În: Studii şi cercetări de fizică (sub tipar).
2. Boian, M., Hodor, I., Peculea, M. şi Străulea, R. S. Eficienţa spaţiului de schimb cu structuri diferite dintr-o coloană de schimb izotopic catalizat hidrogen — vapori de apă — apă. Preprint I.F.A. I.S.-50-1968.
3. London, H. Separation of Isotopes, ed. George Newnes Ltd, London, 1961.
4. Palibroda, N. Approach to the Theory of Separating Columns with Successive Exchange between three Fluids. În: Zeitschrift für Naturforschung, **21**, nr. 6, 1966, p. 745–749.
5. Palibroda, N., Miron, C. şi Covaci, I. Sistem biterm de coloane cu schimb succesiv între trei fluide. Protocol I.F.A, 1967.
6. Hodor, I. Peculea, M. şi Sâmpăleanu, L. Influenţa parametrilor de regim asupra caracteristicilor funcţionale ale unui saturator. În: Rev. Chim. **17**, nr. 1, 1966, p. 28–31.
7. Peculea, M., Boian, M. şi Fătu, C. Studiul experimental al comportării termoenergetice a unei instalaţii de separare izotopică. În: Rev. Chim., **18**, nr. 9, 1967, p. 524–529.



M. Zaharia, O. Marinescu şi D. Săndulescu

ANALIZA TERMICĂ DIFERENŢIALĂ

Analiza termică diferenţială (ADT), cunoscută şi aplicată de mult timp, a fost dezvoltată, perfecţionată şi extinsă în ultimii ani atît ca teorie, posibilităţi de interpretare şi aplicare, cît şi ca tehnică experimentală.

În general, analiza termică se poate defini, ca studiul modificărilor proprietăţilor fizice şi chimice în timp, la temperatură constantă sau în regim programat de temperatură (la încălzire sau răcire). Proprietăţile măsurate pot fi volumul, masa, entalpia, căldura specifică, conductibilitatea termică şi electrică, susceptibilitatea magnetică, proprietăţile mecanice, caracteristicile optice, reacţiile chimice, compoziţia chimică etc.

Tehnicile cunoscute de analiză termică se referă la analiza termodiferenţială (ATD) corespunzătoare măsurătorilor de variaţie de entalpie a transformărilor apărute în regim programat de temperatură, analiza termogravimetrică (ATG) corespunzătoare măsurătorilor de variaţii de masă în urma reacţiilor chimice (în general descompuneri) în regim izoterm şi, în general, în regim programat de temperatură, analiza dinamică electrotermică (ADET) corespunzătoare măsurătorilor de variaţie de conductibilitate electrică, care s-a dovedit de o sensibilitate superioară ADT [1]. Alte metode termoanalitice importante sînt: piroliza controlată, termoluminiscenţa, dilatometria, difracţia cu raze X la temperatura variabilă, termotitrimetria, calorimetria, termospectroscopia de reflexie [2—7].

Aplicată la începutul secolului în studiile metalurgice, metoda ATD se extinde în studiile mineralogice, iar în ultimul timp a devenit un mijloc important de studiu al transformărilor fizico-chimice, în stare solidă şi în soluţie, care decurg cu variaţie de entalpie. Aceste efecte endoterme sau exoterme nu indică în mod necesar o reacţie chimică, ci o modificare în entalpia sistemului studiat; de altfel, pentru a elimina posibilitatea unor reacţii cu mediul, studiul ATD se poate face într-o atmosferă controlată de gaz inert, care permite, în cazul substanţelor organice, determinări de puncte de topire, temperaturi de fierbere, tranziţii de fază, determinări de puritate, temperaturi de începere a descompunerii termice, deci stabilitatea termică. Pe de altă parte, în atmosfera controlată se pot urmări anumite reacţii ale gazelor respective, eventual se analizează produse de reacţie sau descompunere prin cromatografie de gaze sau spectrometrie de masă (EGA) [8].

În prezent analiza termodiferenţială constituie o adevărată spectrometrie termică, prin care materialele tehnice, în special, polimerii, se pot caracteriza într-o măsură din ce în ce mai larg extinsă [9—13].

Sadtler Research Laboratories Inc * a publicat pînă în prezent 2 000 de curbe ATD, care permit confruntarea rapidă a probelor studiate cu cele cunoscute.

Trebuie să se sublinieze că progresul instrumentaţiei în domeniul analizei termice este deosebit de important în ultimii ani; aparatura actuală permite determinări chiar cu cantităţile μg, cu efecte calorice de μ cal, într-un domeniu larg de temperaturi, de la —150 la 1 600°C. Unele aparate moderne înregistrează direct semnalul ATD sub formă de entalpie de transformare, pînă la μcal [14—15].

Aparatura şi tehnica de lucru

Tehnica determinărilor ATD este foarte simplă; un termocuplu diferenţial măsoară diferenţa de temperatură între proba de studiat şi un material de referinţă (alumină, bile fine de sticlă, pulbere de carborundum), care urmăreşte exact temperatura cuptorului, care variază cu o viteză constantă. Au fost construite aparate cu viteze de încălzire în domeniul 0,5—25°C/min, cu o abatere de la liniaritate de ±0,5°C în intervalul 25—1 600°C [16]. În mod obişnuit, viteza de creştere este de 10°C/min.

Această diferenţă de temperatură ΔT este înregistrată pe un înregistrator potenţiometric $X_1 - X_2$, simultan cu curba de creştere a temperaturii T în timp, deci ΔT, T sau pe un înregistrator $X - Y$, deci $\Delta T = f(T)$, mai ales în determinările curente, de rutină. În cazul cînd proba suferă o transformare de fază sau transformare chimică corespunzătoare unei variaţii de entalpie, dreapta care reprezintă variaţia de temperatură în timp prezintă o curbură într-o parte sau alta a dreptei, după cum transformarea este exo- sau endotermă şi mai mare sau mai mică, în funcţie de valoarea variaţiei de entalpie.

În figura 1 se reprezintă variaţia liniară a temperaturii actuale a probei T, vîrful endoterm, respectiv exoterm pe dreapta între punctele A şi B şi curba diferenţială (termograma diferenţială).

Curbele ATD nu sînt perfect reproductibile de la un aparat la altul; atît temperaturile vîrfurilor, cît şi forma sau suprafeţele determinate de ele depind de factorii experimentali, în special, de viteza de încălzire (de răcire) şi de dispozitivul de fixare a probelor. În general, rezultatele ATD depind de condiţiile experimentale caracteristice ale aparaturii şi ale probei.

Printre caracteristicile aparaturii se pot enumera: atmosfera din cuptor, dimensiunile şi forma cuptorului, materialul din care este confecţionat suportul de probe, forma suportului, caracteristicile termocuplului, poziţia termocuplului în probă, viteza de încălzire, viteza de înregistrare. Printre caracteristicile importante ale probei trebuie subliniate dimensiunea particulelor, conductibilitatea termică, capacitatea calorică, gradul de presare, umflarea sau contractarea la încălzire, cantitatea de probă, efectul diluantului (material care nu suferă transformări de fază), gradul de cristalinitate.

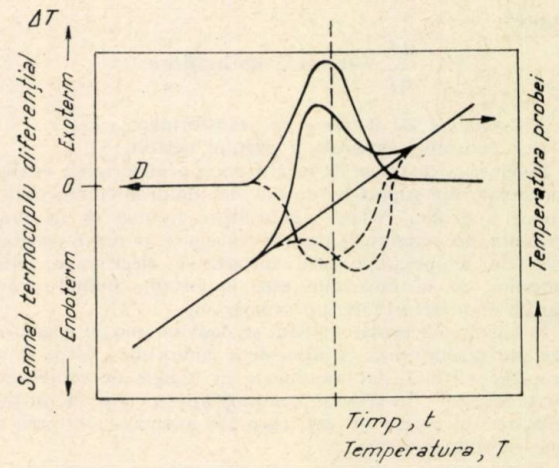


Fig. 1. Curbe obţinute în analiza termodiferenţială (ATD).

* Philadelphia Pa 19104 (S.U.A.) v. de asemenea şi datele publicate în Quantitative DTA Data Du Pont Thermograms, **2**, nr. 9, 1965.

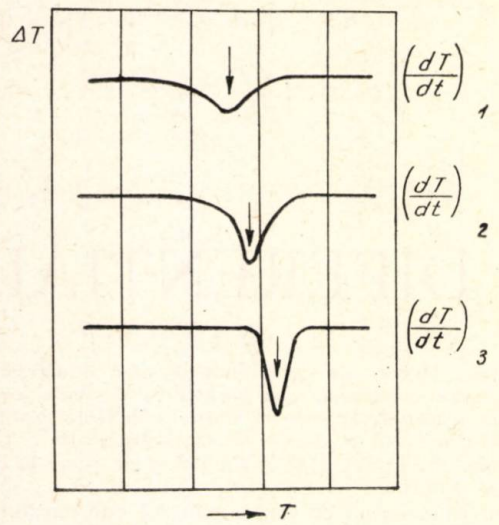


Fig. 2. Variaţia temperaturii maximului cu viteza de încălzire $\left(\frac{dT}{dt}\right)$ $(3 > 2 > 1)$.

Suportul probei poate fi confecţionat din materiale izolante termic (recomandabile pentru transformări endoterme) sau din metale (pentru transformări exoterme). Aşezarea termocuplurilor este deosebit de importantă: termocuplul diferenţial trebuie să fie în centrul probei, iar termocuplul de control al temperaturii, în centrul blocului cu probe, pentru a asigura o bună simetrie a vîrfurilor şi corectitudinea rezultatelor (din cauza profilului variaţiei temperaturii în interiorul cuptorului, a suportului şi a probelor).

Viteza de încălzire are un efect important asupra formei vîrfului şi chiar asupra poziţiei sale în termogramă; în general, efectul vitezei este ilustrat în figura 2, în care se observă deplasarea şi modificarea formei vîrfului. Desigur că explicaţia constă în faptul că temperatura maximă T_{max} este legată prin ecuaţia de formă cunoscută Arrhenius, de cinetica de transformare:

$$\frac{d\ln \frac{dT}{dt}}{d\left(\frac{1}{T}\right)} = -\frac{E}{R}$$

în care:

$\frac{dT}{dt}$ este viteza de încălzire;

E — energia de activare de transformare;

R — constanta generală a gazului perfect.

Bineînţeles că viteza de încălzire are o importanţă deosebită asupra valorilor suprafeţei de sub vîrf, datorită conductibilităţii termice a probei. Viteza de încălzire trebuie să fie practic constantă, deci aparatura trebuie să asigure un regim programat liniar de temperatură prin dispozitive electronice; efectul abaterilor de la liniaritate este important, putînd provoca apariţia unor vîrfuri false pe termogramă.

În cazul cînd proba studiată se descompune cu degajare de gaze sau reacţionează cu atmosfera cuptorului, forma şi temperaturile vîrfului sînt modificate în funcţie de echilibrul de reacţie respectiv. În general, determinările ATD se fac în sistem închis sau în curent de gaz, care are avantajul obţinerii unei bune reproductibilităţi.

Temperaturile vîrfurilor sînt micşorate în curent de gaz. În general, modificările atmosferei din cuptor au o mică influenţă asupra naturii transformării de fază a probei.

Granulaţia probei trebuie să fie cît mai fină, de ordinul micronilor, iar cantitatea recomandabilă practic, în special, pentru determinările de entalpie de tranziţie, este de ordinul zecilor de mg.

În unele cazuri se pot utiliza diluanţi ai probei, ca particule fine de carborundum, fier metalic, oxid de fier, alumină, perle fine de sticlă (0,02—0,3 mm), pentru a obţine curbe simetrice şi reproductibile prin compensarea diferenţei de capacităţi calorice între probă şi materialul de referinţă.

În acest caz, o atenţie deosebită trebuie acordată determinărilor cantitative.

Un aparat simplu, construit şi experimentat în ultimii şase ani, poate fi confecţionat uşor şi permite obţinerea unor rezultate reproductibile şi comparabile cu cele din literatură.

Un cuptoraş obţinut din material ceramic, cu o rezistenţă de încălzire de crom-nichel (pînă la 1 000°C) de 600 W, conţine blocul de oţel inoxidabil, care serveşte ca suport pentru cele două creuzete de cuarţ, introduse în orificiile practicate în blocul-suport. În orificiul central se introduce termocuplul de măsură şi control al temperaturii, termocuplul diferenţial pătrunde coaxial în centrul creuzetelor de cuarţ. Figura 3 *a*, arată dispunerea creuzetelor şi a termocuplurilor în blocul de oţel, iar în figura 3 *b*, se observă tuburile de intrare ale gazului (de exemplu N_2) în cazul cînd se lucrează în curent de gaz.

În cazul cînd este necesar lucrul la alte temperaturi, se pot folosi rezistenţe de încălzire de Kanthal pînă la 1 350°C,

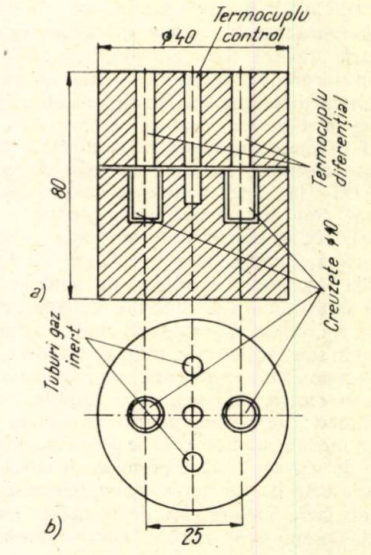


Fig. 3. Blocul de uniformizare a temperaturii şi dispunerea creuzetelor, termocuplurilor şi tuburilor de gaz inert.

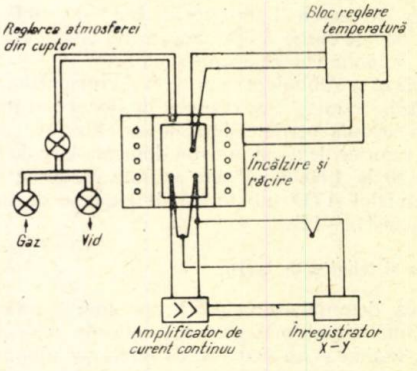


Fig. 4. Schema de principiu a unei instalaţii ATD.

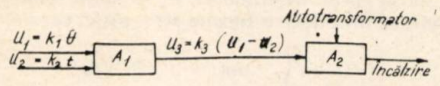


Fig. 5. Schema bloc a programării liniare a temperaturii.

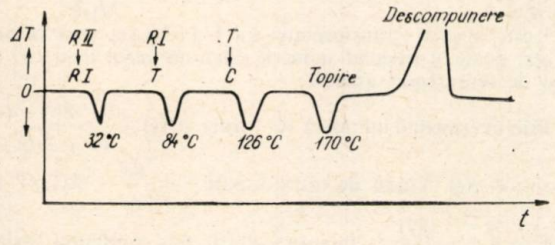


Fig. 6. Termograma ATD a azotatului de amoniu (Rombic II, I, tetragonal, cubic).

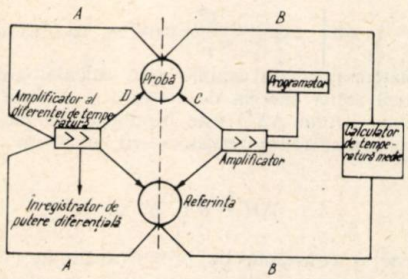


Fig. 7. Schema de principiu a unui calorimetru dinamic diferențial (CDD).

Globar pînă la 1 800°C, Super Kanthal pînă la 1 600°C şi Wolfram pînă la 2 800°C.

Termocuplurile sînt confecţionate din sîrmă de fier şi constantan (pentru intervalul 20—600°C), cu un diametru de 0,8 mm, izolate cu sticlă şi material ceramic: rigiditatea le permite o introducere centrală a perlei de sudură.

Inregistrarea semnalului este realizată cu un galvanometru Sephram, cu o scară de 1—2, 5 mV.

Figura 4 reprezintă schema electrică generală a unei instalaţii ADT; rezultate deosebit de bune se obţin în cazul cînd se înscrie cu un înregistrator $X — Y$ diferenţa de temperatură în funcţie de temperatura materialului inert prin montajul indicat de schemă.

Dispozitivul de programare electronic a temperaturii a fost realizat conform schemei din figura 5.

A_1 este un amplificator de curent continuu cu factorul de amplificare K_3 reglabil; la intrarea lui A_1 se aplică tensiunea U_1, proporţională cu temperatura cuptorului θ, dată de un potenţiometru liniar, acţionat de un înregistrator electronic EPP 09, care măsoară temperatura şi tensiunea U_2, dată de un potenţiometru liniar acţionat de un motor sincron independent. Diferenţa $U_1 — U_2$ este amplificată de A_1 şi se aplică pe un releu A_2, tot sau zero, care comandă încălzirea cuptorului. Raportul între intervalul de repaus şi de acţionare a tensiunii de încălzire a cuptorului depinde, deci, de diferenţa $U_1 — U_2$; în cazul cînd $U_1 = U_2$, atunci intervalele de acţionare şi repaus sînt egale; în cazul cînd $U_1 > U_2$, intervalul de repaus este mai mare şi cînd $U_1 < U_2$, invers.

Tensiunea de încălzire este reglată cu un autotransformator pentru obţinerea de viteze diferite între 2,5—10°C/min, cu tensiuni în domeniul 60—150 V.

Compensograful EPP 09 serveşte simultan la înregistrarea temperaturii care variază practic liniar cu timpul *.

Figura 6 reprezintă termograma ATD a azotatului de amoniu obţinută cu alumină ca referinţă, cu viteza de 8°C/min şi la o sensibilitate de 2,5 mV.

Deosebit de utilizată în ultimul timp este metoda combinată ATG — ATD, care permite determinarea simultană a pierderii de masă şi efectele calorice respective ale transformării, eventual cu analiza produselor de reacţie, după cum s-a mai arătat [8].

O perfecţionare a metodei constă în înregistrarea derivatei curbei ATD (metoda ATDD) prin utilizarea unui circuit electronic de derivare [17, 18].

O altă perfecţionare recentă a metodei ATD constă în colorimetria dinamică diferenţială (CDD).

În instalaţia CDD, proba este menţinută izoterm cu o substanţă de referinţă sau cu blocul-suport prin transfer de căldură la proba, respectiv la materialul de referinţă. Cantitatea de căldură necesară pentru menţinerea unei temperaturi identice în cele două părţi ale sistemului se înregistrează în funcţie de timp şi de temperatura programată.

Aparatele de acest tip au o sensibilitate foarte ridicată, permiţînd măsurarea a 0,002—0,030 $\frac{\text{cal}}{\text{s}}$ · Metoda CDD permite studiul cinetic al descompunerii termice a materialelor instabile (explozivi) [18], precum şi caracterizarea grăsimilor şi a cerurilor ale căror proprietăţi depind de textura şi de cristalinitatea materialului [19, 20].

Schema de principiu a unei instalaţii CDD este prezentată în figura 7, în care se observă circuitele de control ale temperaturii (medie), de măsură a temperaturii diferenţiale AB şi circuitele de putere principale C şi de putere diferenţială de compensare D.

Chiar în cazul cînd entalpiile de topire sînt identice, curbele CDD diferă în funcţie de masa moleculară, de lungimea catenei, de gradul de ramificare, ceea ce dovedeşte că această metodă permite caracterizarea probelor cu proprietăţi analoge la analizele convenţionale, furnizînd un adevărat spectru termic al topirii.

Figura 8 reprezintă curbele CDD obţinute cu cinci tipuri de parafină; se observă că toate probele, în afară de D, au o căldură de topire practic identică, iar probele B şi E, o temperatură de topire finală identică, dar curbele CDD sînt diferite, fiind legate direct de tranziţie ca energie şi cinetică.

Teoria determinărilor ATD

Relaţia dintre caracteristicile transformării care produce căldura şi forma ecuaţiei curbei ATD se obţine, în general, prin rezolvarea ecuaţiei diferenţiale a transferului de căldură, cu mai mulţi parametri, ca: viteza de încălzire, capacitatea calorică a blocului şi materialului de referinţă, conductibilitatea termică a mediului. Această metodă a fost aplicată în numeroase lucrări cunoscute [3—7, 21—24], ajungîndu-se astfel la ecuaţia de tipul:

$$\frac{m\Delta H}{gk} = \int_a^b \Delta T \mathrm{d}t$$

în care:

m este masa probei;
ΔH — entalpia de transformare;
g — factorul geometric dependent de construcţia aparatului;
k — conductibilitatea termică;
ΔT — diferenţa de temperatură (semnalul termocuplului diferenţial);
t — timpul;
sau la ecuaţii de forma:

$$\frac{\Delta H}{c_s} r = \frac{\mathrm{d}\Delta T}{\mathrm{d}t} + A(\Delta T - \Delta T_0)$$

* Dispozitivul electronic de programare deserveşte şi o balanţă termogravimetrică, construită în ICECHIM, prin modificarea corespunzătoare a unei balanţe obişnuite analitice, care pe platanul de măsură are o tijă de cuarţ pentru suportul creuzetului cu probe, introdus în cuptor. Balanţa a fost construită după modelul realizat la Universitatea din Cluj de prof. C. Liteanu şi I. Crişan, cărora le aducem mulţumirile noastre.

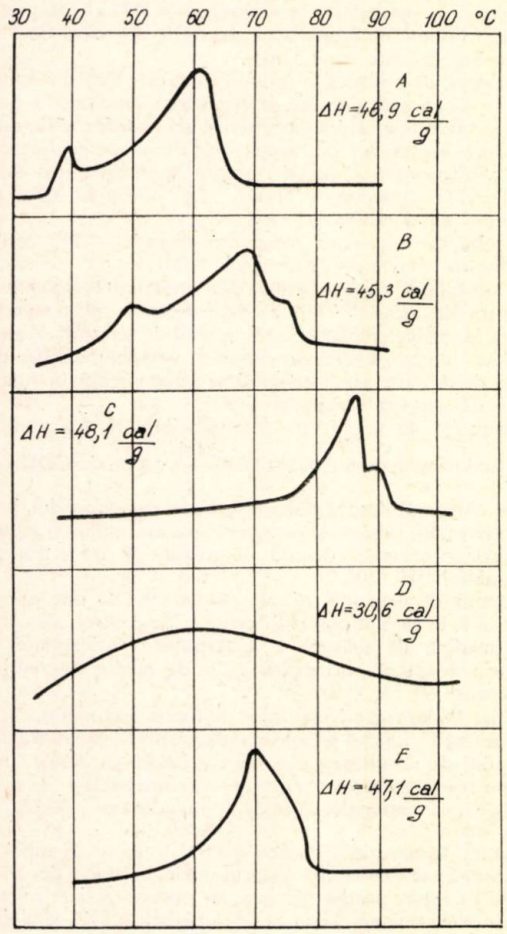


Fig. 8. Curbele CDD ale unor parafine analoage din punct de vedere al analizelor convenționale.

în care, în afară de notațiile utilizate și în ecuația precedentă, r este viteza de transformare, c_s — capacitatea calorică a întregului suport, ΔT_0 — o diferență de temperatură staționară și A — o constantă.

Pentru reprezentarea matematică a curbelor ATD, este indicat să se folosească funcția de transfer din teoria controlului automat (teoria calculului simbolic) [25—27]; se obțin astfel energia de activare și ordinul de reacție al transformării studiate.

Într-adevăr, în loc de a rezolva ecuația diferențială corespunzătoare bilanțului caloric, se poate considera transferul de căldură ca un proces de relaxare și în cazul cînd cantitățile de căldură schimbate sînt relativ mici, sistemul poate fi considerat liniar și staționar, ceea ce duce la atribuirea pentru curba ATD a funcției:

$$f(t) = \int_{-\infty}^{t} m(t - t')\, q(t)\, \mathrm{d}t$$

unde:

$f(t)$ este ordonata curbei la timpul t;
$q(t)$ — cantitatea de căldură transferată pe unitate de timp la timpul t;
$m(t—t')$ — o funcție proprie a sistemului, care depinde numai de intervalul de timp $t - t'$.

Considerînd transformata lui L a p l a c e [25—27]:

$$F(s) = L\,[f(t)] = M(s)\,Q(s) = \int_0^{\infty} f(t)\, exp\,(-st)\, \mathrm{d}t$$

în care:

$$M(s) = L\,[m(t)] \text{ și } Q(s) = L\,[q(t)]$$

cu observația că $M(s)$ este calculabil din date experimentale obținute direct prin determinări în condiții bine precizate, în loc de $q(t)$ se introduce o funcție $\varphi(t')$, astfel ca:

$$f(t) = \int_{-\infty}^{t} m(t - t')\, \delta(t')\, \mathrm{d}t'$$

și, deci, curba ATD coincide cu $m\,(t)$, determinabilă din experiențe, folosind ca formă $m(t) = a\,[\exp(-\alpha t) - \exp(-\beta t)]$ $\frac{°C,\ \text{min}}{\text{cal}}$, pentru o încălzire cu impulsuri.

Pe de altă parte, $q(t) = L^{-1}\,[Q(s)] = \dfrac{L^{-1}\,[F(s)]}{M(s)}$ în care L^{-1} este inversa transformatei lui L a p l a c e, ceea ce arată că $q(t)$ poate fi calculat numeric chiar în cazul cînd $f(t)$ este greu de reprezentat analitic.

Prin intermediul lui $M(s)$ de forma $M(s) = \dfrac{a(\beta - \alpha)}{(\alpha + s)(\beta + s)}$ se obține $q(t)$. Viteza de transformare $r = \dfrac{\mathrm{d}x}{\mathrm{d}t} = k(1\text{-}x)^n$ este dată de $r = \dfrac{q(t)}{\int q(t)\,\mathrm{d}t}$, în care $\int q(t)\,\mathrm{d}t$ este cantitatea totală de căldură produsă.

Deoarece $k = Z \exp\left(-\dfrac{E}{Rt}\right)$ se obține cu $T = vt$ și $C = \dfrac{E}{vR}$, în care v este viteza de încălzire $\left(v = \dfrac{\mathrm{d}T}{\mathrm{d}t}\right)$; $r = Z\left[1 - \int_0^t r\mathrm{d}t\right]^n \exp\left(-\dfrac{C}{t}\right)$ care se rezolvă după transformări imatematice convenabile prin calculatoare numerice. Se calculează astfel energia de activare și ordinul de reacție.

Suprafața vîrfului ATD este proporțională cu variația de entalpie corespunzătoare transformării, conform ecuației de bilanț:

$$\Delta H = a \int_{t_1}^{t_2} \Delta T\, \mathrm{d}t$$

unde a este o constantă de proporționalitate, care trebuie determinată experimental în condițiile instalației. Metoda ADT permite deci determinarea entalpiilor de transformare și de multe ori i se aplică și denumirea de microcalorimetrie. O teorie riguroasă a ATD este prezentată în lucrarea lui T a k e o O z a w a [28].

Trebuie să se observe că determinările sînt influențate mult de numeroși factori și numai în cazul unor condiții riguros îndeplinite se pot obține rezultate bune.

Pentru efectuarea analizelor cantitative este necesară etalonarea aparatului de substanțe-etalon:

— azotatul de argint p.a. cu căldură de topire 16,7 $\frac{\text{cal}}{\text{g}}$;

— acidul benzoic cu 33,9 $\frac{\text{cal}}{\text{g}}$, azotatul de sodiu 45,3 $\frac{\text{cal}}{\text{g}}$, dotriacontanul, cu observația că această substanță prezintă două vîrfuri ATD, așa cum indică figura 9; pentru toată suprafața 64,6 $\frac{\text{cal}}{\text{g}}$.

Primul vîrf reprezintă o tranziție datorită rotației catenei și al doilea vîrf corespunde topirii normale. Tabela 1 conține substanțele-etalon și caracteristicile lor.

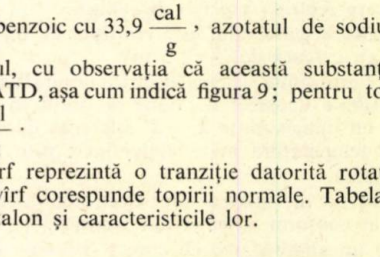


Fig. 9. Termograma ATD a dotriacontanului.

Tabela 1

Temperatura, °C	Substanța	Topire (top.) sau tranziție (tr.)	Variația de entalpie, cal/g
64	Acid stearic	top.	47,6
32,1	Azotat de amoniu	tr.	4,75
125,2	Azotat de amoniu	tr.	12,6
169,6	Azotat de amoniu	top.	16,2
121,8	Acid benzoic		
	Hidrogenfluorură	top.	33,9
239	de potasiu	top.	20,2
254	Azotat de litiu	top.	88,4
273	Azotat de sodiu	tr.	9,5
306,0	Azotat de sodiu	top.	41,1
327,4	Plumb	top.	5,89
412	Sulfat de argint	tr.	6,1
440	Molibdat de sodiu	tr.	70,9
455	Clorură de argint	top.	22,0
583	Sulfat de potasiu		
	Clorură	tr.	12,3
650	de mangan (II)	top.	71,3
800	Clorură de sodiu	top.	117
961	Argint	top.	25,0
1 069	Sulfat de potasiu	top.	52,6

În determinările făcute cu aparatul descris ca etalon s-a folosit azotatul de argint. Tabela 2 arată că datele obținute sînt reproductibile; 1 cal corespunde la 84 ± 5 mm² sau 1 mm² corespunde la 0,012 ± 0,001 cal.

Tabela 2

Determinarea	Suprafața, mm²/g azotat de argint
I	1 395
II	1 365
III	1 380
IV	1 450
Media	1 397

Rezultă: 1 cal = 84/ ± 5/mm² sau 1 mm² = 0,012 (± 0,001) cal.
Viteza de încălzire = 8°C/min.

Dimensiunile particulelor, cantitate de substanță luată în lucru, viteza de încălzire, atmosfera de lucru, natura și poziția termocuplurilor sînt factori care influențează mult suprafața [3, 6, 9]. Din această cauză, trebuie să se lucreze în condiții perfect reproductibile.

Se pot determina entalpii de topire și tranziții de fază, în general, entalpii de adsorbție fizică pe diferiți catalizatori pentru diferite grade de încărcare. Metoda permite determinarea gradului de cristalinitate al polimerilor prin comparație cu polimerii complet cristalizați sau amorfi; un model de polimer complet cristalizat pentru polietilenă este dotriacontanul. Gradul de cristalizare este dat astfel de relația:

$$\text{gradul de cristalinitate } \% = \frac{\Delta H \text{ topire măsurat}}{\Delta H \text{ topire cristalizat}} \cdot 100,$$

iar variația de entropie este dată de relația:

$$\Delta S_{top} = \frac{\Delta H_{top}}{T_{max}}$$

în care T_{max} este temperatura de topire a polimerului (la maximul vîrfului). Trebuie menționat că energia și entropia de topire la volum constant sînt mărimi importante pentru studiul relațiilor dintre structura moleculară și comportarea la topire [29].

Relațiile obișnuite ale termodinamicii permit calculul acestor mărimi din datele furnizate de ATD:

$$\Delta H_{top} = (\Delta U_{top}) + T_{max} \int_{Vc}^{Va} \left(\frac{dp}{dt}\right)_{V,T_{max}} dV$$

și:

$$\Delta S_{top} = \frac{\Delta H_{top}}{T_{max}} = (\Delta S_{top})_V + \int_{Vc}^{Va} \left(\frac{dp}{dt}\right)_{V,T_{max}} dV$$

în care Vc și Va sînt volumele molare ale cristalelor, respectiv ale formei amorfe la T_{max}.

Se pot determina entalpiile de polimerizare prin ecuația de forma:

$$\Delta H_T = -\frac{1}{n} \int_{\Delta T}^{\infty} K(t)\, \Delta T\, dt$$

în care K este coeficientul de transfer caloric al aparatului determinat experimental, ΔT — diferența de temperatură măsurată la timpul t și n — numărul de moli polimerizați [9, 30]. S-au determinat astfel entalpiile de polimerizare pentru rășinile poliesterice pe bază de trialilcianurat.

Curbele ATD, după cum s-a mai arătat permit determinări cinetice, deoarece ecuația curbei experimentale pentru anumite condiții conține caracteristicile cineticii de transformare în solid [31—34], în soluție [35—36] sau pentru reacția de oxidare a cocsului depus pe catalizator de silice-alumină [37].

O aplicație interesantă a ATD în studiul și caracterizarea unor catalizatori constă în determinarea modificărilor pe care le suferă gelul de oxid hidratat de fier cu adaos de oxid de crom datorită unor procedee de preparare diferite sau în funcție de vechimea lor [38]. De asemenea, trebuie menționate posibilitățile de decelare a unor clase distincte de centri acizi de adsorbție a piridinei (sau amoniacului) prin studiul ATD al catalizatorilor $MgO - SiO_2$. După cum se arată în figura 10, la desorbția piridinei, se pot diferenția adsorbția fizică (prima porțiune din curbă, sub 320°C) și trei categorii de centri activi energetic distincți caracterizate prin vîrfurile endoterme de la 345, 505 și 528°C. Ultimul vîrf exoterm se datorește oxidării piridinei adsorbite [39].

Curbele ATD depinzînd de caracteristicile termodinamice ale substanțelor studiate pot servi la evaluarea stabilității termice relative (pentru lubrifianți), [40].

Curbele ATD permit studiul pirosintezelor, al reacțiilor dintre substanțele solide, furnizînd date asupra transformărilor de faze intermediare, natura fazelor formate în reacție, cinetica și entalpia de reacție pentru procese importante în tehnologia anorganică, [41].

În figura 11 se prezintă rezultatul studiului ATD al unei argile $Mg_5Si_8O_{20}(OH)_2 \cdot 4H_2O$ și permite identificarea domeniilor de temperatură importante pentru transformările suferite de argilă în decursul încălzirii și, în același timp, interpretarea diferitelor proprietăți ale argilei în urma tratamentului termic.

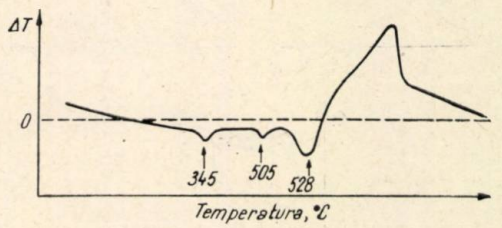


Fig. 10. Termograma ATD pentru desorbția piridinei de pe catalizator $MgO - SiO_2$.

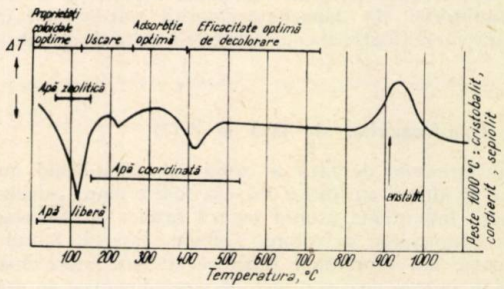


Fig. 11. Termograma ATD a argilei $Mg_5Si_8O_{20}(H_2O)_4(OH)_2 \cdot 4H_2O$.

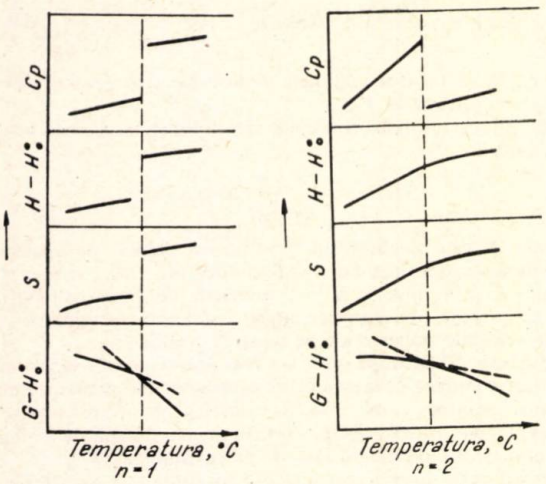


Fig. 12. Variaţia mărimilor termodinamice pentru tranziţiile de fază de ordinul $n = 1$ şi $n = 2$.

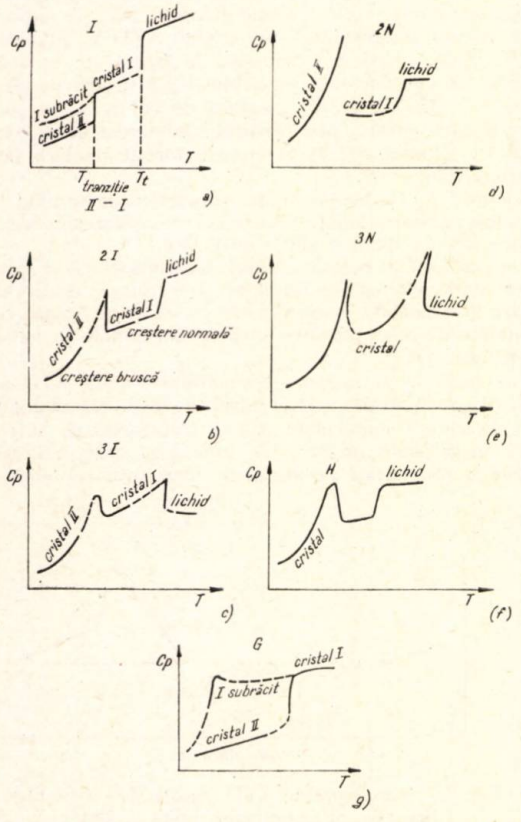


Fig. 13. Diagrame de tranziţie experimentale în fază solidă; (curbele punctate reprezintă regimurile în care măsurătorile de capacitate calorică sînt inexacte din cauza vitezei foarte mici de atingere a stării de echilibru).

Teoria transformărilor de fază şi ATD

Transformările de fază în solid sau solid-lichid au fost studiate în ultimii ani într-o măsură foarte mare, aducîndu-se informaţii importante asupra naturii fazelor solide, respectiv asupra fenomenului de topire. Trebuie remarcat faptul că o mare parte din substanţele organice studiate (aproximativ o treime) în stare solidă prin metode termodinamice au arătat o comportare anormală [42].

Multe transformări au putut fi încadrate într-o anumită măsură în teoria generală a polimorfismului însă o parte au rămas fără interpretare.

Încercările de a studia aceste transformări prin teoria termodinamică a lui Ehrenfest [43] şi a lui Tisza [44] nu au dus întotdeauna la rezultatele sigure. Se ştie că în teoria lui Ehrenfest transformările de fază sînt clasificate după forma matematică a entalpiei libere a substanţelor ($G = H—TS$), care are o discontinuitate pentru derivata de ordinul n, $\left(\frac{\partial^n G}{\partial_T n}\right)$ pentru transformarea de ordinul n; această discontinuitate corespunde unei variaţii finite în timp ce toate derivatele de ordin inferior lui n sînt continue.

În figura 12 se ilustrează variaţia mărimilor termodinamice importante G, H, S, Cp, pentru transformările de ordinul I şi II. Multe substanţe solide prezintă transformări care se pot încadra în condiţiile arătate în figura 12 şi au fost propuse diferite modele teoretice pentru interpretarea acestor tranziţii.

Din nefericire o mare parte din datele experimentate în ultimii 30 de ani au arătat inaplicabilitatea acestor condiţii ideale reprezentate în teoria lui Ehrenfest.

Teoria lui Tisza se referă la cazul cînd variaţiile derivatelor au valori infinite şi se aplică tot într-un număr limitat de cazuri experimentale.

Toate teoriile matematice ale tranziţiilor de ordinul I sau II se bazează pe modele idealizate; abaterile de la comportarea ideală se pot atribui unor cauze cinetice, datorite fluctuaţiilor hetero-fazelor, efectelor impurităţilor, tensiunilor interne. Pentru o prezentare generală a teoriei transformărilor de fază se poate consulta lucrarea lui Domb [45].

Din cauza dificultăţilor întîmpinate în studiul teoretic al transformărilor de fază de ordin superior, deci din cauza imposibilităţii actuale de corelare fără dubiu a proprietăţilor termodinamice (macroscopice) cu cele microscopice se recomandă clasificarea transformărilor de fază în solid pe criterii empirice [46], care evită utilizarea de termeni ca ordin I, ordin II, izoterm lambda, ordin superior, termeni a căror definire depinde de la autor la autor.

Figura 13 ilustrează schematic aceste tipuri de transformări: tranziţia de tipul I (izoterm) este de tipul obişnuit: se observă variaţia bruscă a capacităţii calorice la temperatura de tranziţie.

Tranziţia de tipul 2 I (izoterm) este caracterizată de o variaţie a capacităţii sub temperatura de tranziţie cu observaţia că Cp(I) poate fi mai mare sau mai mic decît Cp(II).

Tranziţia de tipul 3 I corespunde unui proces de transformare care continuă şi peste temperatura de tranziţie izotermă.

Tranziţia 2 N(neizotermă) este analogă cu tipul 2 I, dar capacitatea calorică creşte la valori foarte mari la temperatura de tranziţie; de asemenea, tranziţia 3 N este analogă tranziţiei 3 I. Aceste tranziţii decurg fără variaţii de entalpie izotermă.

Tranziţia H se caracterizează printr-un maxim în curba capacităţii calorice. Tranziţia G (sticloasă) se referă la cazul lichidelor organice subrăcite. Trebuie remarcat că, în această tranziţie, rolul impurităţilor solubile este foarte mare.

Din punctul de vedere al naturii moleculare a tranziţiilor, probabil că tranziţiile 2I şi 2N, respectiv 3I, 3N, H, sînt analoge, dar fără a avea posibilitatea de cele mai multe ori de a identifica mecanismul transformării. În special, în domeniul polimerilor interesează tranziţiile I şi G.

Studiile teoretice în domeniul polimerilor înalţi au fost mult mai dezvoltate în ultimii ani şi au dus la descoperirea catalizatorilor stereospecifici, care au făcut posibilă apariţia unui număr mare de polimeri noi, cu structuri stereoregulate. Aceste studii au ca scop stabilirea relaţiilor dintre structura chimică şi proprietăţile macromoleculei, incluzînd aspectul stereochimic şi capacitatea de cristalizare. De asemenea, studiile recente au ca scop stabilirea unor relaţii între structura moleculară şi structura cristalină a cristalului perfect, respectiv forma de prezentare a agregatului de cristale, influenţată de diferitele condiţii de cristalizare şi, în sfîrşit, stabilirea mecanismului şi cineticii de nucleaţie şi creştere a cristalelor.

De la lucrările lui White şi La Rose [47], care au observat că firele contractate de polimeri cristalizaţi prezintă două valori distincte pentru entalpiile de absorbţie, datorită probabil dezorientării domeniilor cristaline şi, deci, topirii cristalitelor, ATD a devenit o metodă obişnuită în studiul şi caracterizarea polimerilor şi, în general, pentru substanţele organice. Astfel, studiul tranziţiilor hidrocarburilor solide a arătat, pentru hidrocarburi cu mase moleculare mici, două puncte de tranziţie în faza solidă, pe cînd pentru cele cu masă moleculară mare, o singură tranziţie [48, 49]. În una dintre cele două monografii apărute despre DTA se menţionează date legate de aproape 100 de substanţe organice [2].

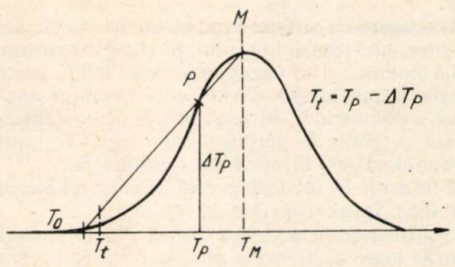


Fig. 14. Determinarea grafică a temperaturii de topire.

Desigur, că prin perfecţionarea instrumentaţiei, dar şi prin posibilităţile reale pe care le-a dovedit, ATD este extinsă într-o măsură din ce în ce mai importantă pentru caracterizarea substanţelor organice.

Determinarea temperaturii de topire se poate face cu ajutorul ATD, care dă indicaţii asupra uniformităţii moleculelor din cristal ca lungime de catenă sau asupra purităţii.

Se menţionează că cristalizarea din topitură este o caracteristică importantă în condiţionarea tuturor materialelor plastice.

Determinarea temperaturii de topire prin ATD are avantajul faţă de alte metode, că nu impune probelor de polimer o anumită formă: determinarea se face cu praf de granulaţie uniformă. Determinările de temperaturi de topire se pot face şi pe fibre artificiale, încercările efectuate dînd rezultate bune.

Datele din tabela 3 sînt obţinute cu ajutorul instalaţiei descrise; entalpiile şi entropiile de topire se calculează prin procedeul prezentat, iar etalonarea a fost făcută cu azotat de argint.

Valorile găsite pentru entalpia de topire a polipropilenei ICECHIM sînt în domeniul valorilor cunoscute [50] de $\frac{35 \text{ cal}}{\text{g}}$ pentru polipropilena izotactică complet cristalizată.

Pentru polietilenă se citează [12, 13] valori cuprinse între 33,6 şi 58,6 $\frac{\text{cal}}{\text{g}}$: observînd că pentru o polietilenă complet cristalină $\Delta H_{\text{top}} = 66{,}3—65{,}9 \frac{\text{cal}}{\text{g}}$, datele permit determinarea gradului de cristalinitate după procedeul indicat.

În mod obişnuit, temperatura maximului vîrfului este considerată ca temperatura de topire a polimerului. Determinarea grafică a temperaturii de topire din curba ADT [51], ilustrată în figura 14, este discutabilă.

Temperaturile de topire determinate şi prezentate în tabela 3, coincid cu cele cunoscute pentru polimeri de acelaşi tip [12, 13].

Tabela 3

Poliolefina	T, °C top.	ΔS_t, cal/g. grd.	ΔH_t, cal/g
Polipropilenă ICECHIM	171	0,047	21,1±1,5
Polipropilenă 55/2 ICECHIM	171	0,058	26,0±1,5
Polipropilenă Moplen A T	176	0,064	29,1±1,5
Polietilenă ICECHIM	135	0,130	53,1±2,0

După cum se ştie, polimerii solizi sînt amorfi, sub formă de sticlă sau parţial cristalizaţi. Capacitatea de cristalizare a unui polimer, în general a unei substanţe cu moleculă alungită, depinde de configuraţia şi de împiedicarea sterică a grupelor de pe catenă şi se poate afirma că regularitatea lanţului apare ca o condiţie obligatorie pentru obţinerea polimerilor cristalini. Din această cauză, polimerii „clasici", ca polistirenul şi polimetacrilaţii, nu sînt cristalizabili dacă sînt obţinuţi prin iniţiere radicalică, care duce la o structură neregulată, dar se obţin sub formă semicristalină (cristalele + amorf) dacă sînt sintetizaţi cu catalizatori ionici, care duc la configuraţiile izotactice sau sindiotactice. În cazul cînd grupările din ramificaţie sînt suficient de mici, pentru a fi înglobate în reţeaua cristalină, polimerul cristalizează chiar dacă conformaţia lanţului este neregulată. Cristalele de polimeri au dimensiuni cu mult mai mici decît lungimea catenei polimerului, de exemplu 200 Å, faţă de 1 000—10 000 Å, ceea ce arată că acelaşi lanţ intră în edificiul mai multor cristalite (100 × 200 × 200 Å), care pot fi puse în evidenţă la microscopul polarizant.

Cristalizarea nu se datoreşte numai ordonării segmentelor de catenă din regiunea amorfă într-un domeniu cristalin. După cum au arătat studiile de raze X, catenele macromoleculare se spiralizează pe distanţe foarte mici, de 100 Å [29, 52, 53].

Prin introducerea în catena unui polimer cristalizabil a unui comonomer, macromolecula devine, în general, mai flexibilă şi cristalizarea mai dificilă, punctul de topire se micşorează şi solubilitatea creşte, ceea ce de fapt este o consecinţă a relaţiei termodinamice de echilibru la topire (neglijînd efectele de suprafaţă):

$$\Delta G = \Delta H - T\,\Delta S = 0 \quad (T,\ p \text{ constant})$$

$$T_{top} = \frac{\Delta H_{top}}{\Delta S_{top}}$$

deoarece creşte variaţia de entropie. Astfel, policarbonatul de bisfenol *A* are o temperatură de topire ridicată de 268°C, deoarece ΔS_{top} este relativ scăzut din cauza rigidităţii catenei, cu toate că $\Delta H_{top} = 3\,400 \frac{\text{cal}}{\text{mol}}$ este relativ mic: în cazul legăturilor de hidrogen între catene, de exemplu nailon-66, temperatura de topire $T_{max} = 265°\text{C}$, iar $\Delta H = 11\,000 \frac{\text{cal}}{\text{mol}}$ [54].

Astfel se explică scăderea temperaturii de topire a polietilenei cu conţinutul de grupe metilice laterale. Metoda ATD permite stabilirea conţinutului de polietilenă liniară alături de polimerul ramificat; după o revenire termică umărul vîrfului se desface în două vîrfuri [55]: polietilena ramificată cristalizată de înaltă presiune corespunde la $T_{max} = 115°\text{C}$, iar polietilena lineară la $T_{max} = 134°\text{C}$.

Scăderea temperaturii de topire în funcţie de conţinutul de unităţi cristalizabile, deci liniare, cu fracţia molară *X*, este dată de ecuaţia:

$$\frac{1}{T_{max}} - \frac{1}{T°_{max}} = \frac{R}{\Delta H_{top}} \ln X,$$

în care T_{max} corespunde polimerului studiat, $T°_{max}$ corespunde polimerului liniar, iar ΔH_{top} este entalpia de topire pentru o unitate structurală a catenei [56, 57].

O ecuaţie analogă permite şi determinarea compoziţiei unui amestec de polimeri: fiecare component dă un vîrf a cărui suprafaţă este proporţională cu cantităţile respective [12].

Pe de altă parte, aceasta permite determinarea copolimerilor bloc, faţă de amestecul de copolimeri, de exemplu copolimerul $C_2 — C_3$ [12, 54].

Transformările polimorfe se pot pune în evidenţă într-un mod foarte simplu (fig. 6). În cazul polibutilenei -1- s-au pus în evidenţă trei zone polimorfe: I (romboedric) cu un T_{max} =132°C, II (tetragonal, metastabil) cu $T_{max} = 118°\text{C}$ şi III care are două vîrfuri, unul la 104°C, tranziţie III — II şi altul la $T_{max} = 118°\text{C}$, corespunzător topirii formei II [58, 59, 60].

Viteza de cristalizare a polipropilenei a fost urmărită cu ATD [61] prin cicluri de răcire şi încălzire, arătîndu-se valabilitatea ecuaţiei Arrhenius şi faptul că viteza de cristalizare la aceeaşi temperatură este mai mică pentru fracţiunile cu masa moleculară mai mică decît pentru polimerii superiori.

Pe de altă parte, studiul vitezei de cristalizare a dovedit că lanţurile foarte flexibile, ca la polietilenă, duc la cristalizări relativ rapide. Polistirenul izotactic, dă la solidificare un produs semicristalin sau amorf, iar polimerii cu catene rigide cristalizează greu, de exemplu: policarbonatul de bisfenol A. Viteza relativă de cristalizare a polimerilor trece printr-un maxim, în funcţie de temperatură [62]. Profilul curbei ATD de topire poate servi în primă aproximaţie la evaluarea dimensiunilor cristalitelor: vîrfurile întinse corespund la cantităţi mari de cristalite mici, de dimensiuni diferite.

Deosebit de importantă pentru caracterizarea polimerilor este tranziţia sticloasă, corespunzătoare diagramei G (fig. 13). Studiul variaţiei de volum cu temperatura a arătat că pentru cei mai mulţi polimeri [63], răcirea duce la un lichid subrăcit, care trece în continuare într-o stare sticloasă, la o temperatură

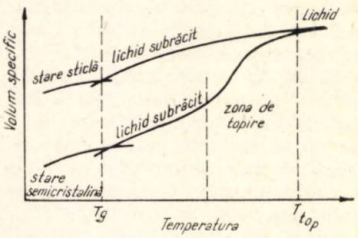


Fig. 15. Variația volumului specific al polimerilor cu temperatura.

definită Tg, pentru care curba $V = f(T)$ are o discontinuitate (fig. 15). Deoarece $V = \left(\frac{\partial G}{\partial p}\right)$, acestei tranziții i se aplică de multe ori denumirea de tranziție de ordinul II, denumire inexactă în adevăratul sens al noțiunii termodinamice. Starea sticloasă se deosebește de lichidul corespunzător prin amplitudinea mișcărilor moleculare ale segmentelor de lanț; Tg corespunde temperaturii sub care mișcările de rotație și de translație a moleculei, sau mai bine zis a lanțului principal [64], sînt blocate. De fapt, tranziția sticloasă corespunde unei tranziții dinamice; astfel s-a putut remarca că 3—4 grupe — CH_2— în catena polimerului sau în general a substanței organice, conferă o tranziție sticloasă la —120°C.

Tg este un parametru caracteristic al polimerilor amorfi, de o importanță deosebită în tehnologia materialelor plastice.

Dacă Tg este inferior temperaturii obișnuite, polimerul inferior se comportă ca lichide vîscoase, iar polimerii înalți — ca elastomeri. Dacă Tg este superior temperaturii obișnuite polimerul este o sticlă rigidă și se comportă ca un material plastic [65].

Temperatura sau mai bine zis domeniul de tranziție sticloasă depinde de structura moleculară a polimerului, de flexibilitatea catenei macromoleculare; astfel, siliconii, polietilena au o catenă flexibilă, deci energia de activare a mișcărilor este foarte mică și $Tg < -100$°C, pe cînd o dată cu creșterea rigidității catenei, Tg crește și astfel pentru poliacrilatul de metil $Tg = +3$°C, pentru plolimetacrilatul de metil $Tg = +105$°C, iar pentru o moleculă rigidă, ca policarbonatul de bisfenol A, $Tg = 150$°C. Poliesterii au Tg, în domeniul 60—70°C, poliamidele 45 între 45 și 60°C, și polistirenul la 92°C.

Polimerii polari, din cauza interacțiunilor dintre catene, au Tg ridicat, de exemplu acidul poliacrilic are $Tg = 106$°C, față de esterul metilic ($Tg = +3$°C), policlorura de vinil are $Tg = 88$°C, față de $Tg = -18$°C pentru propilenă, cu toate că volumul van der Vaals al grupării — CH_3 este apropiat de cel al atomului de clor.

Conformația lanțului macromolecular influențează într-o măsură importantă valorile Tg. Astfel, polimetacrilatul de metil atactic are $Tg = 105$°C, izotactic 45°C, sindiotactic 115°C. În general, pentru un polimer cu gradul de polimerizare n, se poate calcula temperatura de tranziție sticloasă cu ecuația:

$$Tg = A - \frac{B}{n}$$

în care A și B sînt constante specifice polimerului respectiv. Practic, $Tg = A$ pentru $n > 500$.

Copolimerii statistici au un Tg intermediar între valorile homopolimerilor puri, calculabil prin reguli de aditivitate. Temperatura Tg este scăzută și prin adăugare de mici cantități de plastifiant, care prin solubilizarea parțială a segmentelor lanțului provoacă apariția unei mobilități ridicate. În plastifierea internă, chiar grupele mai flexibile introduse în catena polimerului produc scăderea temperaturii Tg.

Au fost studiate prin ATD tranzițiile sticloase pentru polimetacrilat de metil [66], polistiren [67], polipropilena atactică, poliolefine, în general, [68], poliesteri [69], arătîndu-se influența structurii și a compoziției polimerului a masei moleculare a cristalinității și a tratamentelor termice și mecanice aplicate anterior probei. Figura 16 reprezintă termograma ATD a unei probe de polietilentereftalat, obținută în ICECHIM. În jurul temperaturii de 70°C apare o tranziție sticloasă, însoțită de o schimbare bruscă în căldura specifică (vezi diagrama Mc. Cullough, fig. 13). Vîrfurile tranziției sticloase sînt, în general, foarte mici și se pun în evidență la sensibilități ridicate, 0,01—0,1 mV.

La 100°C apare un vîrf exoterm, cu un maxim $T_{max} = 125$°C, corespunzător unei tranziții în solid, o cristalizare a segmentelor amorfe din polimer și urmează topirea la 260°C precedată de un vîrf exoterm mic la 190—200°C, corespunzător unei cristalizări la rece a polimerului. În acest proces de cristalizare la rece cristalizează și lanțurile apropiate din regiunile amorfe fără rearanjare moleculară, formîndu-se cristalite fine.

O altă tranziție în solid observată la polimeri este dezorientarea cristalină, imediat înainte de topire.

ATD a fost utilizat la caracterizarea fibrelor sintetice de la temperaturile joase de tranziție pînă la descompunere: Tg este legat direct de caracteristicile de filare [70].

În ultimul timp se remarcă studiile de solubilitate a polimerilor prin ATD; astfel, au fost determinate curbele de solubilitate a polipropilenei izotactice în decalină și nitrobenzen cu o viteză de creștere a temperaturii de 0,5—0,42°C/min [71].

Anomaliile prezentate de curbele de solubilitate pot fi atribuite mai multor cauze, încă discutabile, ca forme de cristalizare diferite, apărute din soluții concentrate și topitură, sau din soluții diluate [72], prezența formelor atactice și sindiotactice.

Pentru polietilenă se cunosc studii ATD de solubilitate în *o*-diclorbenzen și dimetilftalat [73].

Diverse aplicații ale ATD

În cele prezentate au fost indicate o serie de aplicații ale metodei ATD, în diferite domenii ale chimiei și tehnologiei chimice.

Au fost indicate posibilitățile pe care le oferă ATD pentru urmărirea desfășurării reacțiilor atît în ceea ce privește variația de entalpie, cinetica de reacție, cît și identificarea fazelor intermediare în cursul transformării, de exemplu la pirosinteze.

O aplicație interesantă a ATD constă în urmărirea reacțiilor polimerilor, ca degradarea oxidativă și termică, care au fost studiate variind sistematic structura moleculară și cristalină [74], reacțiile de rearanjare, de depolimerizare, de reticulare tridimensională a poliamidelor [75], rezistența la oxidare a cauciucului [76], determinarea umidității din materiale pulverulente [77].

În cazul studiului ATD de întărire a rășinilor epoxi s-a arătat că poziția și suprafața vîrfurilor depind de natura epoxidului și de tipul agentului de condensare [12] și s-a dovedit existența reacției de izomerizare epoxi-carbonil [78].

Prin ATD au fost studiate efectele antioxidanților (în general efectul stabilizatorilor în reacțiile de degradare oxidativă), [12, 54].

Efectele de iradiere au fost studiate și prin ATD, care a permis determinarea naturii modificărilor în sistemele polimere iradiate cu radiațiile γ ^{60}Co [9, 12].

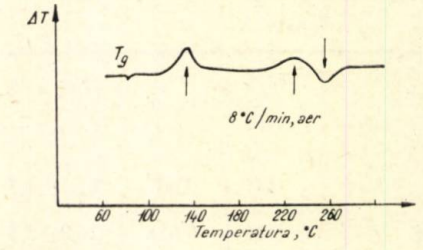


Fig. 16. Termograma ATD a polietilentereftalatului.

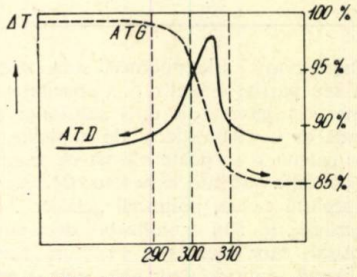


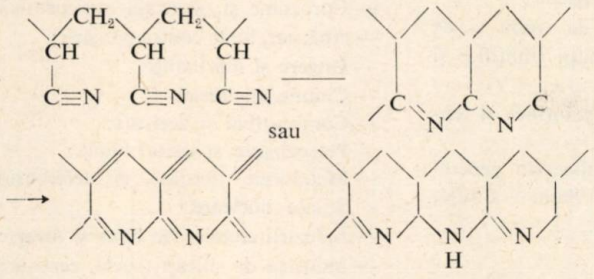
Fig. 17. Termogramele ATD și TG ale poliacrilonitrilului.

Puritatea substanțelor-etalon poate fi verificată prin ATD [79].

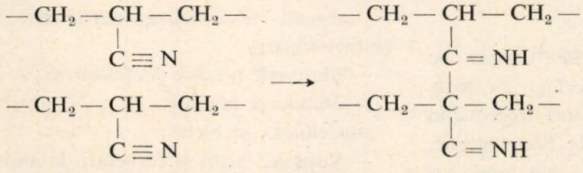
O transformare interesantă în poliacrilonitril, pusă în evidență de noi prin ATD, corespunde la vîrful net exoterm observat la 295—315°C, care coincide și cu o pierdere de masă de aproximativ 10%, determinată simultan prin ATD.

Figura 17 reprezintă termogramele ATD și ATG în jurul temperaturii de transformare.

Reacția exotermă corespunde unei reacții de condensare de tipul [80]:



ceea ce ar corespunde cu lanțul sindiotactic [81, 82] sau transformării de tipul reticulării tridimensionale [83]:



Produsul acestei transformări este un semiconductor corespunzător la 10^{19}—10^{21} spin/g (RES) [84—87]. Produsul este colorat și are o mare stabilitate termică (orlon negru) [88—92].

O determinare aproximativă a entalpiei de reacție duce la 246 ± 5 cal. g^{-1}, cu o etalonare făcută cu azotat de sodiu (punctul de topire apropiat de temperatura de transformare).

Studiile paralele de transformare prin spectroscopie IR a reziduului de reacție confirmă într-o anumită măsură structurile propuse.

Concluzii

Lucrarea prezintă, în linii generale, aspecte actuale ale teoriei și aplicațiilor ATD, subliniind posibilitățile variate ale acestei metode simple, care permite obținerea unor rezultate importante în tehnică și teorie, ceea ce explică dezvoltarea deosebită a ATD din ultimii ani.

În lucrare se prezintă o instalație confecționată de autori și unele rezultate obținute.

Bibliografie

1. Jen, Chiu. În: J. Polimer Sci, c nr. 8, 1965, p. 27.
2. Smothers, W. și Chiang, Y. Differential Thermal Analysis, Theory and Practice, Chem. Publishing Co. New York, 1958.
3. Wendland, W. Thermal Methods of Analysis, Interscience, New York, 1965.
4. Garn, P. Thermoanalytical Methods of Investigation, Acad. Press, New York, 1965.
5. * * * Thermal Analysis, 1965, The 1st International Congress Edited by J. Redfern, Mac Millan, New York, 1965.
6. Murphy, C. În: Anal. Chem., **30**, 1958, p. 867; **32**, 1960, p. 168 R; **34**, 1962, p. 298 R.; **36**, 1964, p. 347 R.
7. Perron, R. și Mathieu, A. În: Chim. Anal. **46**, 1964, p. 293.
8. Langer, H. și Gohlke, R. În: Anal. Chem., **35**, 1963, p. 1 301; **37**, 1965, p. 25 A; **37**, 1965, p. 433.
9. Murphy, C. În: Modern Plastics **37**, 1960, p. 125.
10. Kissinger, H. și Newman, S. În: Anal. Chem. Polymers, XII, Interscience, New York, 1962.
11. Bacon, Ke. În: Organic Analysis, IV cap. VI. ed. by Mitchell Interscience, New York, 1960.
12. Bacon, Ke. În: Newer Methods of Polymer characterisation, Interscience, New York, 1964, p. 347.
13. Slade, P. și Jenkins, L. Techniques and Methods of Polymer Evaluation I. Thermal Analysis., Dekker, M. Inc. New York, 1966.
14. Mazières, C. În: Anal. Chem. **36**, 1964, p. 602.
15. Waston, E., O'Neill, J. N., Justin, J., Brenner, N. În: Anal. Chem., **36**, 1964, p. 1 233.
16. * * * În: Chem. Rundschau, **21**, 1966, p. 66.
17. Freeman, E. și Edelman, D. În: Anal. Chem. **31**, 1959, p. 624; Campbell, C. Gordon, S. și Smith, C. În: Anal. Chem. **31**, 1959, p. 1 188.
18. Rogers, R. și Morris, E. În: Anal. Chem., **38**, 1966, p. 412.
19. Bailey, A. The. Melting and solidification of Fats, Interscience, New York, 1950.
20. Dennison, R. și Justin, J. Dynamic Measurement of Cristallinity of Edible Fats by Differential Scanning Calorimetry. The American Oil Chemists Society — Meeting, Philadelphia Pennsylvania, 1966.
21. Speil, S., Berkrlhamer, L., Pask, J., Davis, B. și Bur., U. S. Mines Tech. Papers 1945, p. 664.
22. Kerr, P., Kulp, J. În: Am. Mineralogist, **33**, 1948, p. 387.
23. Vold, M. În: Anal. Chem. **21**, 1949, p. 683.
24. Boersma, S. În: J. Am. Ceram. Soc., **38**, 1955, p. 281.
25. Serane, G. Mathematiques de la Physique appliquée Dunod, Paris, 1965.
26. Tateno, J. În: Trans, Faraday Soc., 7, 1966.
27. Truxal, G. Automatic Feedbach Control System Synthesis Mc. Grawhill Co. New York, 1955.
28. Takeo, Ozawa. În: Bull. Chem. Soc. Japan. **39**, nr. 10, 1966, p. 2 071.
29. Mandelkern, L. Crystalization of Polymers, Megrow Book Co., New York, 1964.
30. Klute, C. și Viehman, W. În: J. Appl. Polymer Sci, **5**, 1961, p. 86.
31. Wendlandt, W. În: Technique of Inorganic Chemistry, **I**, eds. Jonnasen, H., Weisberger, A. Interscience New York, 1963, p. 209.
32. Wendlandt, W. În: J. Chem. Educ., **38**, 1961, p. 571.
33. Borchardt, H. În: J. Inorg. Nucl. Chem., **12**, 1960, p. 252.
34. Borchardt, H., Danills, F. În: J. Am. Chem. Soc. **79**, 1957, p. 41.
35. Baumagarten, P., Duhaut, P. În: Bull. Soc. Chim. 1960, p. 1 187.
36. Reed, R. Weber, L. și Gottfried, B. În: Ind. Eng. Chem., Fundamentals, **4**, 1968, p. 38.
37. Hall, J. și Rase, H. În: I.E.C. Process Design Develop. **2**, 1963, p. 25.
38. Bhattacharyeja, S., Ramachandran, V., Ghosh, J. În: Proc. of the International Congress on Catalysis 1956 in Advances in Catalysis **IX**, p. 1 114, Acad. Press New York, 1957.
39. Bremer, H., Steinberg, K. În: Z. Chem., **7**, 1967, p. 253.
40. Krawetz, A. și Tovrog, T. În: Ind. Eng. Chem. Prod. Res. Develop. **5**, 1966, p. 191.
41. Bollin, E. și Kerr, P. În: Am. Mineralogist, **46**, 1961, p. 823,
42. Westrum, E. și Mecullongh, J. Thermodynamics of crystals. in Pnysics and chemistry of the Organic Solid State ed. D. Fox. M. Labes. A. Weinberger. Interscience Publichers, New York, 1963.
43. Ehrenfest, P. În: Leiden Comm. Spuppl. 1933, p. 756.
44. Tisza, L. On The general Theory of Phase Transitions, in Phase Transformations in Solid. ed. Smoluchowschi, Mayer, Weyl. J. Wiley, New York, 1951.
45. Domb, C. În: Advances in Phys. **9**, 1960, p. 149, 245.
46. Cullough, J. Mc. În: Pure and. Appl. Chem. nr. 2, 1961, p. 221.
47. White, W. P. La Rose, P. Nature, **175**, 1955, p. 895.
48. Constantinidis, G. și Valussi, S. În: Riv. Combustibili, **8**, 1954, p. 526.
49. Constantinidis, G. și Valussi, S. În: Riv. Combustibili, **8**, 1954, p. 545.
50. Wilkinson, R., Dole, M. În: J. Polym. Sci, **58**, 1962, p. 1 089.
51. Perron, R., Mathieu, A. și Paquot, C. În: Bull. Soc. Chim. France, 1962, p. 2 085.
52. Flory, P. În: J. Am. Chem. Soc. **84**, 1962, p. 2 857.
53. Geil, J. În: Polymer Syngle Crystal, Interscience New York, 1963.
54. Atlas, S. și Mark, H. În: Chem. Ing. Technik, **37**, 1965, p. 192; Barroll, E., Porter, R., Johnson, J. În: J. Appl. Polym. Sci. **9**, nr. 9, 1965, p. 3 061.
55. Clampitt, B. Anal. Chem. **35**, 1963, p. 577, Bodily, D. J. Polym. Sci. A_2, 4 (1) 25 1966.
56. Flory, P. În: Trans. Faraday Soc., **51**, 1955, p. 848.
57. Flory, P. J. Chem. Phys., **17**, 1949, p. 223; Staverman, A. Enciclopedia of Physics, vol. XIII, Springer; Berlin, 1962.
58. Clampitt, B. Hughes, R. În: J. Polymer Sci, C. nr. 6, Polymer Symposia — Thermal Analysis of High Polymers ed. Bacon, Ke, 1963, p. 43.
59. Geancitov, C. Schotland, R. și Miles, R. idem p. 197.
60. Holden, H. idem p. 209.
61. Donald, H., Humes, E. White, L. idem p. 93.
62. Wood, L. Advances in Colloid, **2**, Interscience Publ, New. York, 1964.
63. Mercier, J. În: Ind. Chim. Belge, **30**, 1965, p. 813.
64. Wilbourn, A. În: Trans. Faraday Soc., 1958, p. 717.
65. Tobolski, A. Properties and Structure of Polymers J. Wiley, New York, 1960. Boyer, R. F. Rubber Reviews **XXXVI**, 5, 1963.
66. Strella, S. În: J. Appl. Polymer Sci, 7, 1963, p. 569.
67. Danuss, E., Polizzetti, G. În: Makromol. Chem., **61**, 1963, p. 157.
68. Dannis, M. În: J. Appl. Polymer Sci., **7**, 1963, p. 231.
69. Bacon, Ke. În: J. Appl. Polymer Sci, **6**, nr. 24, 1962, p. 624.
70. Schwenker, R., Zuccarello, R. În: J. Polymer Sci, C. nr. 6, Polymer Symposia 1963.
71. Tamura, K., Nakatuska, K. și Fujishiro, R. În: Bull. Chem. Soc. Japan, **39**, 1966, p. 20.
72. Natta, G. În: Makromol. Chem. **35**, 1960, p. 93.
73. See, B., și Smith, T. În: J. Appl. Polymer Sci, **10**, 1960, p. 1 625.
74. Schulken, R., Boy, R., și Cox, R. În: J. Polymer Sci. C, nr. 6, Polymer Symposia, 1963, p. 17.
75. Schwenker, R. și Beck, L. În: Textile Res. J. **30**, 1960, p. 624.
76. Rudin, A. Schreiber, H., Waldman, M. În: Ind. Eng. Chem., **53**, 1961, p. 137.
77. Stone, R. În: Anal. Chem. **32**, 1960, p. 1 582.
78. Anderson, H. În: Anal. Chem. **32**, 1960, p. 1 592.
79. Bowman, P. Rogers, L. În: Talanta, **14**, nr. 3, 1967, p. 377.
80. Lacombe, E. În: J. Polymer Sci, **24**, 1957, p. 152.
81. Tabato, Y., Oda, E. și Sohne, H. În: J. Polymer Sci, **45**, 1960, p. 469.
82. Morawetz, H. Rubin, I. În: J. Polymer Sci., **57**, 1962, p. 686.
83. Skoda, W., Schurz, J., și Bayzer, H. În: Z. Phys. Chem. **210**, 1959, p. 35.
84. Brennen, D., Brophy, J. Schornhorn, H. În: Organic Semiconductors, J. Wiley, New York, 1962.
85. Brophy, J. În: J. Appl. Phis, **33**, 1962, p. 114.
86. Heihmeier, G. În: Phys. Rev. Letters, **8**, 1962, p. 309.
87. Bruck, S. În: Ind. Eng. Chem., **59**, nr. 7, 1967, p. 18.
88. Burlant, W. și Parsons, J. În: J. Polymer Sci., **22**, 1956, p. 249.
89. Grassie, N., Mc. Neill, I. În: J. Polymer Sci., **56**, 1962, p. 189.
90. Grassie, M., Hay, J. În: J. Polymer Sci., **39**, 1959, p. 211.
91. Becher, M. și Mark, H. În: Angew. Chem., **73**, 1961, p. 641.
92. Monahan, J. În: J. Polymer, Sci., A. General Papers, **4**, 1966, p. 2 391.

Cronică

Salon internațional de chimie. A 15-a expoziție internațională de laboratoare

Comitetul interprofesional al furnizorilor de laboratoare, care cuprinde un număr mare de fabricanți și importatori de materiale de laborator, și-a dat concursul la organizarea expoziției, foarte specializată, a salonului de chimie.

Expoziția, care se va ține la Parc des Expozitions la Paris, între 8 și 13 decembrie 1969, va ocupa o suprafață de 27 000 m². Programul va da o imagine generală a diferitelor secții ca:

— produse pure, reactivi, produse biologice, produse speciale pentru laboratoare;

— materiale și furnituri de laboratoare pentru lucrări de cercetare fundamentală și aplicativă, analize chimice și fizice, învățământ etc;

— materiale și procedee de laborator pentru tehnica frigului, a temperaturilor înalte, a vidului, a ultrasunetelor etc.;

— materiale de laborator: sticlărie, ceramică, porțelan, gresie, materiale refractare, cuarț și silice, materiale plastice și elastomeri, oțeluri speciale, metale rare etc.;

— instrumente științifice: de măsură, optice, de precizie și de calcul;

— instalații generale și amenajări de laboratoare: mobilier conducte, acoperiri de podele, climatizări etc.;

— protecție, securitate, igienă;

— laboratoare, centre de studii și de informații, institute, asociații științifice și tehnice;

— documentare, presă științifică și tehnică etc.

Pentru informații: Comissariat général SOFREXPO 80, rue de Saint — Cloud, 92 — Rueil — Malmaison.

Conferință internațională despre relația cantitativă dintre proprietăți și microstructură

Între 27 iulie și 1 august 1969, va avea loc la Haifa (Israel) o conferință cu tema menționată, organizată sub patronajul Societății Internaționale de Metalografie, Societatea israeliană de metalurgie și Technion (Institutul israelian de tehnologie). Lucrările acestei conferințe se vor ocupa cu măsura cantitativă a parametrilor microstructurii și cu evaluarea directă a semnificării acestor parametri în teoriile care leagă proprietățile mecanice de alte proprietăți ale metalelor.

Al 38-lea Congres de chimie industrială

Acest congres de chimie industrială, axat pe tema „Chimia în slujba țărilor în curs de dezvoltare", se va ține la Istambul (Turcia) între 8 și 12 septembrie 1969. Comunicările prezentate vor avea teme din domeniile:

— Organizarea cercetării și cercetarea operațională;

— Ingineria chimică;

— Măsură, control și automatizare;

— Coroziune și protecția anticorosivă;

— Apă, aer, lupta contra poluării;

— Ungere și lubrifianți;

— Chimie analitică;

— Combustibili și derivați;

— Petrochimie și carbochimie;

— Metalurgie (feroasă și neferoasă);

— Științe nucleare;

— Industrii chimice de bază și diverse;

— Industrii de silicați (sticlă, ceramică, ciment, refractare);

— Industrii chimice organice diverse;

— Agenți tensioactivi, parfumerie și cosmetologie;

— Materiale plastice și elastomeri;

— Textile și tananți;

— Celuloză și hîrtie;

— Vopsele, lacuri și cerneluri de imprimerie;

— Zaharoze;

— Produse farmaceutice;

— Agrochimie;

— Industrii fermentative;

— Industrii alimentare diverse;

— Pulberi și explozivi;

— Organizarea industrială și economică;

— Teme libere.

Pentru informații: Al 38-lea Congres Internațional de Chimie Industrială, Societatea de Chimie Industrială, 80, rue de Saint-Cloud, 92 — Rueil — Malmaison.

S. Demetrescu

ASPECTE ALE SINTERIZĂRII UNOR OXIZI DE URANIU CU NESTOICHIOMETRIE AVANSATĂ

Dată fiind importanța practică a bioxidului de uraniu drept combustibil pentru reactoarele nucleare, lucrările care se ocupă de sinterizarea lui — sub aspect tehnologic sau teoretic — sînt numeroase.

După cum se știe [1—5], în sistemul uraniu-oxigen, în domeniul $UO_{2,00} — U_3O_8$ ($UO_{2,667}$), există o trecere continuă, fiind posibilă existența oricărui oxid de uraniu cu formula generală UO_{2+x} (unde $0 \leqslant x \leqslant 0{,}667$).

În industrie, pentru obținerea elementelor combustibile s-a folosit frecvent o pulbere de bioxid de uraniu cu o suprafață specifică mică (și o compoziție apropiată de cea stoichiometrică), aceasta avînd avantajul stabilității în timp la oxidare și nepunînd, deci, probleme speciale de conservare [6], dar suprafața specifică redusă influențează negativ asupra procesului de sinterizare, necesitînd o temperatură de sinterizare mai mare și ducînd deseori la obținerea de piese sinterizate cu caracteristici inferioare (densitate mică și rezistență mediocră la iradiere).

Oxizii cu suprafața specifică mare sînt mai activi, fapt ce favorizează procesele fizico-chimice care au loc la sinterizare; în acest mod este posibilă obținerea unor caracteristici convenabile la piesele sinterizate chiar la temperaturi mai scăzute.

Oxidul de uraniu stoichiometric, cu suprafață specifică mare, este nestabil, fiind caracterizat printr-o accentuată tendință de oxidare; de aceea, oxizii nestoichiometrici cu suprafață specifică chiar mai mare decît cea a produsului inițial se formează spontan în aer, suprafața specifică crescînd pe măsură ce prin oxidare raportul O/U se mărește. Deoarece un oxid stoichiometric, activ, nu poate fi manipulat decît în atmosferă inertă, este necesar să se utilizeze oxizi de uraniu cu o anumită abatere de la stoichiometrie, pentru obținerea pieselor sinterizate de bioxid de uraniu.

Prepararea unui oxid nestoichiometric se poate face în trei moduri: prin amestecarea oxizilor UO_2 și U_3O_8 în proporțiile corespunzătoare (7—9) unei anumite compoziții UO_{2+x}, prin reducerea parțială a unui oxid superior sau prin oxidarea parțială în aer (sau în gaze inerte cu conținut redus de oxigen) a bioxidului de uraniu stoichiometric pînă la compoziția dorită. În prezenta lucrare s-au folosit prima și a treia metodă, preparîndu-se un oxid cu compoziția $UO_{2,40}$.

S-a emis ipoteza că comportarea la sinterizare a oxidului $UO_{2,40}$ obținut prin oxidarea parțială a UO_2 nu poate fi identică cu cea a amestecului $UO_2 + U_3O_8$, cu un raport oxigen/uraniu egal.

Partea experimentală

S-au folosit următorii reactivi: azotat de uranil $UO_2(NO_3)_2 \cdot 6\ H_2O$ — B.D.H. Anglia, amoniac 25% și bioxid de titan.

O soluție de azotat de uranil de concentrație 100—125 g/l, încălzită la aproximativ 60—70°C, se precipită cu o soluție amoniacală 10%, caldă, conform reacției:

$$2\ UO_2(NO_3)_2 + 6\ NH_4OH = (NH_4)_2U_2O_7 + 4\ NH_4NO_3 + 3\ H_2O$$

Precipitarea se efectuează lent, prin agitare energică și continuă pînă cînd *p*H-ul se stabilizează la 7.

Diuranatul de amoniu astfel obținut se filtrează pe o pîlnie Büchner, după care este spălat cu o soluție amoniacală, caldă, de 2% și apoi cu apă distilată. Precipitatul se usucă în etuvă, timp de 24 de ore, la 80°C, după care se mojarează fin.

Prin calcinarea diuranatului de amoniu s-au preparat oxizii UO_3 și U_3O_8, în funcție de temperatură:

$$(NH_4)_2U_2O_7 = 2UO_3 + 2\ NH_3 + H_2O$$

(la 350°C, timp de 3 ore)

$$(NH_4)_2\ U_2O_7 = 6U_3O_8 + 14\ NH_3 + 15\ H_2O + 2N_2$$

(la 900°C, timp de 3 ore)

Oxidul $UO_{2,40}$ s-a preparat prin reducerea trioxidului de uraniu în domeniul de temperaturi 700—800°C în atmosferă de hidrogen tehnic și apoi prin oxidarea parțială în aer a produsului astfel obținut.

Bioxidul de uraniu stoichiometric folosit în amestecul de oxizi $UO_2 + U_3O_8$, cu raport O/U echivalent (2,40), s-a obținut prin reducerea U_3O_8 la 900°C, tot cu hidrogen.

Calcinarea și reducerea diuranatului de amoniu s-au efectuat în cuptoare electrice. Temperatura a fost măsurată cu un termocuplu Pt — Pt Rh 10%, cu o eroare de măsurare de $\pm$ 10°C.

Din cele două tipuri de pulberi oxidice s-au elaborat prin presare piese de formă cilindrică. Amestecul de presare format din oxid de uraniu cu adaos de 0,1% bioxid de titan drept activator al sinterizării și un liant și lubrifiant organic a fost prepresat la presiuni de ordinul a 1 t/cm^2, iar presarea finală s-a executat în aceeași matriță, la o presă hidraulică, la presiuni de ordinul a 2 t/cm^2. La piesele astfel presate s-a determinat densitatea geometric, aceasta încadrîndu-se în domeniul 4,05—4,75 g/cm^3.

Sinterizarea a fost realizată la temperaturi cuprinse între 800 și 1 350°C, timpul de menținere la temperatura maximă fiind însă constant, în toate cazurile — trei ore.

Piesele comprimate de oxid de uraniu au fost încălzite lent pînă la 300°C, menținîndu-se la această temperatură timp de o oră, pentru eliminarea liantului organic; după aceea, viteza de încălzire utilizată a fost de 400°C/h, pînă la temperatura maximă aleasă în fiecare caz. Drept atmosferă de sinterizare au

Tabela 1

Temperatura de sinterizare, °C	Materialul	Sinterizări în hidrogen		Sinterizări în argon	
		densitatea piesei sinterizate	compoziție finală O/U	densitatea piesei sinterizate	compoziție finală O/U
800	$UO_{2,40}$	4,91	2,240	6,56	2,310
900	$UO_{2,40}$	7,62	2,022	8,13	2,226
1 000	$UO_{2,40}$	9,48	2,007	9,48	2,166
1 200	$UO_{2,40}$	9,73	2,013	9,16	2,152
1 350	$UO_{2,40}$	10,41	2,000	9,44	2,120
1 200	$UO_2 + U_3O_8$	6,93	2,006	9,60	2,181
1 350	$UO_2 + U_3O_8$	9,43	2,001	9,83	2,133

fost folosite hidrogenul și argonul tehnic, într-un cuptor tubular asemănător cu cel folosit pentru reducere.

Densitatea pieselor sinterizate a fost determinată geometric și prin metoda dezlocuirii mercurului. Raportul oxigen/uraniu atît în cele două categorii de pulberi, cît și în piesele sinterizate a fost determinat printr-o metodă gravimetrică clasică.

Rezultatele obținute

Valorile obținute la determinarea densităților (densitatea fiind considerată un indice al gradului de sinterizare) pieselor sinterizate preparate din cele două categorii de pulberi sînt arătate în tabela 1. Fiecare cifră reprezintă media densităților de minimum trei piese identice sinterizate în aceleași condiții.

Examinarea tabelei duce la următoarele constatări:

— sinterizarea amestecurilor este favorizată în atmosferă de argon (densitatea pieselor sinterizate este mai mare);

— comparînd rezultatele sinterizării oxidului $UO_{2,40}$ în argon și hidrogen, se observă că, dacă la temperaturi joase argonul constituie o atmosferă favorabilă, peste 1 000°C atmosfera de hidrogen este net superioară. Aceste rezultate sînt diferite de cele obținute de Williams și colaboratorii [10] la sinterizarea oxizilor nestoichiometrici, cînd utilizarea atmosferei de hidrogen ducea la piese cu densități mai mici decît în cazul atmosferelor inerte;

— cele mai mari densități, deci, sinterizarea cea mai avansată, se obțin în cazul oxidului $UO_{2,40}$ sinterizat în hidrogen.

O explicație a acestor rezultate constă în aceea că la pulberi cu același raport oxigen/uraniu în procesul de sinterizare intervin caracteristicile de material, care depind de modul de preparare.

Oxidul $UO_{2,40}$ obținut prin oxidarea parțială a bioxidului de uraniu stoichiometric, provenit din reducerea trioxidului de uraniu, este un oxid cu suprafață specifică mare ($\geqslant 10$ m²/g), corespunzătoare unei granulometrii foarte fine: 0,1—1 μm; acest oxid este, deci, apt pentru sinterizare, reușindu-se să se obțină densități echivalente sau mai mari de 95% din densitatea teoretică a UO_2 (egală cu 10,968 g/cm³) chiar la temperatura de 1 350°C, temperatură relativ scăzută.

Amestecurile $UO_2 + U_3O_8$, compunîndu-se din oxizi preparați la temperaturi mai ridicate, au o suprafață specifică mai redusă ($\leqslant 1$ m²/g) și nu duc la rezultate bune, mai ales în domeniul temperaturilor de sinterizare scăzute. S-a remarcat, de altfel, că și aptitudinea la presare a amestecului de oxizi este inferioară celei a oxidului $UO_{2,40}$.

În ceea ce privește compoziția chimică (raportul O/U) a pieselor sinterizate, s-a confirmat că aceasta depinde de atmosfera și de temperatura de sinterizare.

Se observă că la sinterizarea în argon se obțin piese cu abatere mare de la stoichiometrie (raportul oxigen/uraniu $> 2{,}01$), ceea ce este contraindicat în cazul utilizării drept combustibil nuclear, fiindcă pastilele sinterizate nestoichiometrice au o comportare inferioară la iradiere [11]. Acest inconvenient este înlăturat la sinterizarea în hidrogen.

Concluzii

1. Comportarea la sinterizare a oxidului $UO_{2,40}$ este diferită de cea a amestecurilor $UO_2 + U_3O_8$, avînd același raport O/U.

2. Sinterizarea în hidrogen a oxidului $UO_{2,40}$ duce la rezultate mai bune decît în argon, la 1 350°C.

Bibliografie

1. Aronson, S., Roof, R. B. jr. și Belle, J. În: J. Chem. Phys., **27**, 1957, p. 137.
2. Blackburn, P. E., Weissbart, J. și Gulbransen, E. A. În: J. Phys. Chem., **62**, 1958, p. 902.
3. Hoekstra, H. R., Santoro, A. și Siegel, S. În: J. Inorg. Nucl. Chem., **18**, 1961, , p. 166.
4. Scott, K. T. și Harrison, K. T. În: J. Nucl. Mat., **8**, 1963, p. 307.
5. Scheibe, H. și Ermischer,W. În: Kernenergie, **7**, 1964, p. 95.
6. Bannister, M. J. În: J. Nucl. Mat., **26**, 1968, p. 174.
7. Langrod, K. În: Am. Ceram. Soc. Bull., **39**, 1960, p. 366; Patent S.U.A. 3094377, 1960.
8. Amato, I. Colombo, R. L. și Protti, A. M. În: Mem. Sci. Rev. Met., **61**, 1964, p. 485.
9. Mirion, I. Protocol, I. F. A. nr. 0124, 1965.
10. Williams, A. Barnes, E. Scott, R. și Hall, A. În: J. Nucl. Mat., **1**, 1959, p. 28.
11. Bain, A. S. și Robertson, J. A. L. În: J. Nucl. Mat. **1**, 1959, p. 109

C. Popescu

METODE NOI DE CONTROL LA CAPTAREA ȘI TRATAREA GAZELOR CU CONȚINUT DE FLUOR DE LA ELECTROLIZA ALUMINEI

În timpul procesului de electroliză a aluminei se degajă acid fluorhidric care impurifică spațiul de lucru, constituind o noxă atît pentru oameni, cît și pentru animalele și vegetația din jurul uzinei. Pentru crearea unui climat normal de lucru, cît și pentru reducerea nocivității asupra vegetației înconjurătoare, acidul fluorhidric este captat și recuperat. Conducerea procesului tehnologic se face pe baza analizelor efectuate în laboratorul instalației, respectarea parametrilor de lucru fiind direct legată de precizia și rapiditatea metodelor de analiză.

În prezenta lucrare sînt redate cîteva metode noi de analiză care, prin precizia și rapiditatea lor față de metodele utilizate înainte, au permis un control mai riguros al producției, menținerea unor parametri optimi de funcționare și reducerea la jumătate a timpului de executare a analizelor.

Fluxul tehnologic al instalației de recuperare a HF este pe scurt următorul:

Gazele sînt aspirate la partea superioară a halei în scrubăre, unde sînt spălate cu o soluție de Na_2CO_3, cînd HF trece în NaF.

Soluțiile de spălare se aduc prin cădere liberă într-un rezervor, de unde trec în două reactoare în care se introduce continuu soluție de aluminat de sodiu pentru precipitarea criolitei.

Principalele reacții la captare și precipitare sînt următoarele:

$$HF + Na_2CO_3 = NaF + NaHCO_3$$

$$SO_3 + H_2O + 2Na_2CO_3 = Na_2SO_4 + 2\ NaHCO_3$$

$$6NaF + NaAlO_2 + 4\ NaHCO_3 = Na_3AlF_6 + 4Na_2CO_3 + 2\ H_2O$$

O parte din apele de spălare cad printr-un preaplin în vasul de distribuție și, amestecîndu-se cu soluția care vine din decantor, se recirculă. În acest vas de distribuție se completează permanent cantitatea necesară de Na_2CO_3.

Suspensia de criolită se scurge într-un decantor. Soluția decantată se recirculă la spălare. Șlamul se colectează de la baza decantorului și, prin cădere liberă, alimentează un rezervor, cu agitator, de unde șlamul este pompat la un filtru rotativ. Turta de criolită umedă cade printr-un jgheab vertical și cu ajutorul unui melc alimentează un cuptor de calcinare rotativ. Calcinarea se face în contracurent cu gazele de ardere. Criolita fierbinte intră într-un răcitor-tambur, răcit la exterior cu apă. Din acesta materialul răcit alimentează prin cădere liberă un elevator, care îl transportă în buncăre siloz.

Reactivii folosiți sînt: $NaOH$, Na_2CO_3 și $Al_2O_3\,n-H_2O$

Pentru controlul fabricației în laboratorul instalației se execută următoarele analize: NaF, Na_2CO_3, $NaHCO_3$, $NaAlO_2$, determinări de material solid și Na_2SO_4.

În laboratorul serviciului de cercetări făcîndu-se verificarea metodelor de analiză utilizate în laboratorul instalației s-a tras concluzia că este necesară înlocuirea unora din acestea cu metode mai precise, rapide și ieftine.

În urma încercărilor efectuate au fost înlocuite metodele de dozare a NaF, $NaAlO_2$ și Na_2SO_4.

Dozarea NaF din soluția de spălare

La dozarea NaF se utiliza metoda prin titrare cu $Th(NO_3)_4$, în prezență de alizarină S, după ce soluția a fost adusă la $pH = 2{,}7$ cu ajutorul HCl N/10 și al unei soluții-tampon pe bază de CH_2Cl . COOH.

Deoarece virajul se observă destul de greu, iar prezența în soluție a Na_2SO_4 influențează rezultatele, în laboratorul de cercetări s-au făcut încercări și s-a pus la punct o metodă precisă, al cărei viraj este net, iar rezultatul nu este influențat de prezența Na_2SO_4.

Principiul metodei

NaF reacționează cu $AlCl_3$, pentru a forma Na_3AlF_6. Prima picătură în exces de $AlCl_3$ formează cu eriocromcianina o coloratie violetă. Reacția are loc în prezență de NaCl, pentru micșorarea gradului de solubilitate a Na_3AlF_6.

Reacția de bază este următoarea:

$$6\ NaF + AlCl_3 = Na_3AlF_6 + 3NaCl$$

Reactivi

1. $AlCl_3$ — soluție M/60.
2. NaF — soluție N/10.
3. Fenolftaleină — soluție 1% în alcool.
4. HCl — aproximativ N/10.
5. Eriocromcianină soluție 0,4% în apă.
6. NaCl p.a.

Soluțiile de NaF și $AlCl_3$ trebuie să fie echivalente între ele.

Metoda de lucru

10 cm³ din soluția filtrată se introduc într-un balon Erlenmeyer de 100 cm³, se adaugă o picătură de fenolftaleină, se adaugă 7 g NaCl și se neutralizează pînă la decolorare cu HCl N/10.

Se agită puțin, pentru a se satura soluția cu NaCl, se adaugă 3—4 picături de eriocromcianină și se titrează încet cu $AlCl_3$M/60.

Soluția își schimbă culoarea de la galben la roșu, apoi la echivalență culoarea virează la violet.

Raportul soluțiilor de $AlCl_3$ și NaF se stabilește în felul următor:

10 cm³ NaF N/10 se introduc într-un balon Erlenmayer de 100 cm³, se adaugă 7 g NaCl și o picătură de fenolftaleină. Dacă soluția se colorează, se neutralizează cu HCl N/10.

Se adaugă 3, 4 picături eriocromcianină și se titrează cu $AlCl_3$.

Calcularea rezultatelor

La 1 cm³ $AlCl_3$M/60 corespund 0,0042 g NaF.

g NaF/l = $n \times 0{,}0042 \times 100 = n \times 0{,}42$.

n = cm³ $AlCl_3$ folosiți la titrare.

Observații

După cum s-a specificat, prezența în soluția de spălare a Na_2SO_4 influențează rezultatele în cazul titrării cu $Th(NO_3)_4$.

Pentru verificare s-au făcut trei soluții, care au fost titrate cu $Th(NO_3)_4$ și $AlCl_3$.

Soluția I: 3 g NaF dus la 1 000 cm³.
Soluția II: 3 g NaF + 2 g Na_2CO_3 dus la 1 000 cm³.
Soluția III: 3 g NaF + 8 g Na_2SO_4 dus la 1 000 cm³.

Erorile absolute, în %, găsite la titrare au fost următoarele:

	Soluția I	*Soluția II*	*Soluția III*
cu $Th(Na_3)_4$	0,00%	+1,33%	+12,00%
cu $AlCl_3$	+0,66%	—1,03%	—1,00%

Se observă că la soluția cu Na_2SO_4, la titrarea cu $Th(NO_3)_4$ dă un rezultat mai mare cu + 12,00%.

La trei soluții preparate cu același conținut de Na_2CO_3 și Na_2SO_4, însă cu conținut variabil de NaF, s-au obținut următoarele rezultate:

Soluția I 1g NaF + 2g Na_2CO_3 + 8g Na_2SO_4 dus la 1 000 cm³
Soluția II 2g NaF + 2g Na_2CO_3 + 8g Na_2SO_4 dus la 1 000 cm³
Soluția III 3g NaF + 2g Na_2CO_3 + 8g Na_2SO_4 dus la 1 000 cm³

Erorile absolute în %, au fost următoarele:

	Soluția I	*Soluția II*	*Soluția III*
cu Th $(NO_3)_4$	+38,00%	+23,50%	+12,00%
cu $AlCl_3$	+ 0,80%	+ 2,40%	+ 2,00%

Dozarea $NaAlO_2$

Deoarece metoda de dozare a $NaAlO_2$ era destul de complicată, iar aprecierea punctului de viraj se făcea comparativ cu o soluție-etalon, aceasta a fost înlocuită cu o metodă rapidă, pusă la punct în laboratorul de cercetări.

Principiul metodei

Soluția de $NaAlO_2$ se titrează cu o soluție de HCl 1 N pînă la tulbureală persistentă, apoi se adaugă albastru de bromtimol și se titrează în continuare pînă la virajul coloratiei de la albastru la verde-galben. Reacțiile care au loc sînt următoarele:

$$NaOH + HCl = NaCl + H_2O \quad (1)$$

$$NaAlO_2 + HCl + H_2O = Al(OH)_3 + NaCl \quad (2)$$

$$Al(OH)_3 + 3\ HCl = AlCl_3 + 3\ H_2O \quad (3)$$

Apariția precipitatului indică începutul reacției (2), iar virajul indicatorului indică începutul reacției (3). Reacția (2) are loc la pH = 8—6, iar reacția (3) la pH = 4—2.

Dacă se notează cu n-numărul de cm³ HCl folosiți pînă la apariția precipitatului, iar cu m-numărul de cm³ HCl folosiți pînă la viraj:

$$Na_2O = m \times F \times 31 = g/l$$

$$Al_2O_3 = (m - n) \times F \times 51 = g/l,$$

unde F este factorul HCl 1 N.

Deoarece 31 și 51 reprezintă 1/2 din greutatea unei molecule de Na_2O, respectiv Al_2O_3, raportul molecular:

$$\frac{Na_2O}{Al_2O_3} = \frac{m}{m-n}$$

Reactivi

1. HCl sol. 1 N
2. Albastru de bromtimol sol. 0,1% în alcool etilic 20%.

Metoda de lucru

50 cm³ soluție $NaAlO_2$ răcită se pipetează într-un balon cotat de 500 cm³ și se aduce la marcă. Dacă soluția este prea vîscoasă după ce soluția s-a scurs, se spală pipeta cu apă distilată, pentru a aduce în balon $NaAlO_2$ care aderă de pereții pipetei.

După omogenizare se pipetează 10 cm³ din soluție (revine la 1 cm³ sol. $NaAlO_2$) într-un balon Erlenmeyer de 300 cm³, se adaugă 100 cm³ apă distilată, cinci picături de albastru de bromtimol și se titrează la rece cu HCl 1 N.

Prima titrare se face pînă la apariția unui precipitat persistent de $Al(OH)_3$, iar după notarea cm³(n) de HCl folosiți se continuă titrarea pînă la schimbarea coloratiei de la albastru la verde-galben (cm³ — m).

Exemplu: 10 cm³ s-au titrat pînă la precipitare cu 6,7 cm³ HCl, iar la viraj cu 12,4 cm³ HCl.

La 1 cm³ HCl 1 N corespunde 0,031 g Na_2O

La 1 cm³ HCl 1 N corespunde 0,051 gAl_2O_3

deci:

$$Na_2O = 12{,}4 \times 0{,}031 \times 1\,000 = 384\ g/l$$

$$Al_2O_3 = (12{,}4—6{,}7) \times 0{,}051 \times 1\,000 = 290\ g/l$$

$$R.T.M. = \frac{12{,}4}{12{,}4—6{,}7} = \frac{12{,}4}{5{,}7} = 2{,}18.$$

Verificarea acestei metode s-a făcut cu ajutorul soluțiilor de aluminat pregătite în laborator din Al metalic și NaOH chimic pur.

Pentru verificare s-au utilizat și următoarele metode indirecte [1].

Dozarea Na_2O

La 10 cm³ soluție din balonul cotat se adaugă circa 100 cm³ apă, 5 picături albastru de bromtimol, se adaugă un exces de HCl 1N(20 cm³), se fierbe 5 min, se răcește și se titrează cu NaOH 1 N pînă la virarea culorii de la galben la albastru. Diferența cm³ HCl — cm³ NaOH = a.

$$g\ Na_2O/l = 0{,}031 \times 1\,000 \times a.$$

Metoda are la bază reacția (2).

Dozarea Al_2O_3

La 10 cm³ soluție din balonul cotat se adaugă circa 1 000 cm³ apă, un exces de HCl 1 N (40 cm³), se aduce la fierbere, se adaugă 3 g, NaF, se fierbe 10—15 min și se titrează repede la cald cu NaOH 1 N în prezența de fenolftaleină.

Diferența cm³ HCl — cm³ NaOH = b.

$$g\ Al_2O_3/l = (b - a)\ 0{,}017 \times 1\,000$$

Metoda are la bază reacția (3), cînd $Al(OH)_3$ trece în $AlCl_3$, care reacționează cu NaF, conform reacției:

$$AlCl_3 + 6\ NaF = Na_3AlF_6 + 3\ NaCl$$

Conform reacției (3), la 1 cm³ sol. HCl 1 N corespunde 0,017 g Al_2O_3.

Deoarece:

$$0{,}031 \times 1\,000 = \frac{Na_2O}{2} = \frac{M}{2},$$

$$\text{iar } 0{,}017 \times 1\,000 = \frac{Al_2O_3}{6} = \frac{M}{6}$$

raportul molecular se poate scrie:

$$\frac{Na_2O}{Al_2O_3} = \frac{6\ Ma}{2M(b - a)} = \frac{3\ a}{b - a}$$

Pentru calcularea raportului molecular se poate utiliza și formula cunoscută:

$$R.T.M. = \frac{Na_2O \times 1{,}645}{Al_2O_3}$$

Dozarea Na_2SO_4

Metoda de dozare a Na_2SO_4 din apele de spălare (metoda gravimetrică prin precipitare ca $BaSO_4$) a fost înlocuită prin metoda G e y e r [2], reducîndu-se timpul de dozare de la 5—6 ore la 10—15 min.

Principiul metodei

Sulfatul din proba de analizat se titrează cu $BaCl_2$ în soluția acetonică sau alcoolică și în mediu de acid acetic.

Drept indicator de adsorbție se folosește alizarină S. În timpul titrării, culoarea trece de la galben la roz.

În apropierea punctului de echivalență, culoarea trece prin brun-roșu.

Reactivi

1. $BaCl_2$ N/10—12,2 g $BaCl_2 \cdot 2H_2O$ se dizolvă în apă și se aduce la 1 000 cm³.
2. Soluție alizarină S 0,1% în apă.
3. Acid acetic p.a.
4. Alcool metilic sau acetonă.

Filtrul soluției de $BaCl_2$, exprimat în Na_2SO_4, se stabilește cu ajutorul soluției de H_2SO_4.

10 cm³ H_2SO_4 N/10 se neutralizează cu NaOH 1N în prezență de alizarină S, cînd culoarea virează de la galben la roșu, apoi se aduce la galben-pai cu CH_3COOH. Se adaugă 8 cm³ H_2O, 20 cm³. CH_3 — OH sau C_3H_6O și se titrează încet cu $BaCl_2$ N/10 pînă la viraj.

Titrul soluției de $BaCl_2$ N/10, exprimat în Na_2SO_4, este $T = \frac{10 \times 0{,}0071 \times F}{n}$

unde:

10 reprezintă cm³ H_2SO_4 luați în lucru;

0,0071 — titrul teoretic al unei soluții de Na_2SO_4N/10;

F — factorul soluției de H_2SO_4 N/10;

n — cm³ $BaCl_2$ folosiți la titrare.

Metoda de lucru

10 cm³ din soluția filtrată prin bandă albă se introduc într-un balon Erlenmayer de 200 cm³, se adaugă 10 cm³ H_2O, 1 cm³ soluție de alizarină S și se aduce la galben-pai cu CH_3COOH. Se adaugă 2 cm³ CH_3COOH și 20 cm³ CH_3 — OH sau C_3H_6O.

Se titrează încet cu $BaCl_2$ N/10. Culoarea trece de la galben la roz, indicatorul fiind adsorbit de precipitat

$$g\ Na_2SO_4/l = n \times T \times 100,$$

unde:

n reprezintă cm³ $BaCl_2$ folosiți la titrare;

T — titrul soluției de $BaCl_2$ exprimat în Na_2SO_4.

Observații

Numărul de cm³ de $BaCl_2$ folosiți la titrare nu trebuie să treacă de 15 cm³ deoarece în caz contrar se schimbă concentrația în acetonă sau alcool metilic, putînd rezulta erori. În acest caz se iau în lucru 5 cm³ soluție filtrată, se adaugă 15 cm³ H_2O și se continuă în mod obișnuit. În acest caz:

$$g\ Na_2SO_4/l = n \times T \times 200$$

Alizarina S avînd rolul de indicator de adsorbție virează numai în prezența precipitatului de $BaSO_4$. Atunci cînd la adăugarea $BaCl_2$ nu se formează precipitat, înseamnă că soluția nu conține SO_4^{2-}, virajul indicatorului neavînd loc indiferent de cantitatea de soluție de $BaCl_2$ adăugată.

Lucrarea s-a efectuat în cadrul Serviciului de cercetări al uzinei de aluminiu— Slatina.

Bibliografie

1. Analyse der Metalle, ediția 2, , Berlin Springer, Verlag, 1961, p. 29—30.
2. L i t e a n u, C. Chimie analitică cantitativă, București, 1964, p. 504.

Am reţinut pentru dumneavoastră...

Dezvoltarea industriei chimice în R. P. Bulgaria a început practic în anii de după cel de-al doilea război mondial, prin construirea unor uzine de produse anorganice şi de îngrăşăminte la Dimitrovgrad, la Gara Iana şi la Reka Denia. În ultimul deceniu, ca urmare a dezvoltării extracţiei de gaze naturale şi de ţiţei, industria chimică bulgară s-a dezvoltat şi în domeniul petrochimiei. Indicele de creştere al întregii industrii chimice în anul 1966, în comparaţie cu anul 1960 = 100, a fost de 263. În cursul actualului plan cincinal se construiesc numeroase uzine noi, se modernizează şi se extind cele existente, aşa încît la nivelul anului 1970 producţia industriei chimice va fi de 3,5 ori mai mare decît în anul 1965.

Producţia de carbonat de sodiu, care a atins 310 000 t în anul 1968, va creşte la 350 000 t în anul 1969 şi respectiv la 430 000 t în anul 1970. După anul 1970 se prevede intrarea în funcţiune a unei noi uzine de sodă, cu o capacitate de peste 1 mil. t. În anul 1968, producţia de acid sulfuric a atins 500 000 t, urmînd să crească la peste 1 mil. t în anul 1970.

Complexul chimic de la Dimitrovgrad produce mari cantităţi de amoniac, metanol, azotat de amoniu, azotat de sodiu, superfosfat granulat, acid sulfuric, dimetilsulfat, acid azotic, permanganat de potasiu, formaldehidă, tiosulfat de sodiu şi altele. În viitorul apropiat urmează a fi date în funcţiune noi instalaţii pentru obţinerea dimetilformamidei, acidului oxalic, acidului formic şi altele.

Combinatul de azot de la Stara Zagora produce azotat de amoniu, acid azotic, amoniac şi uree. În prezent, la acest combinat sînt în curs de montare noi instalaţii pentru fabricarea catalizatorilor şi pentru fabricarea anhidridei ftalice, anhidridei maleice şi a melaminei.

Combinatul de îngrăşăminte azotoase de la Vraţa, care foloseşte ca materie primă gazele naturale din zona Chiren, transformă tot amoniacul produs în uree.

La Povelianovo, în apropiere de Varna, urmează a fi pusă în funcţiune în anul 1970 o instalaţie de amoniac, cu o capacitate de producţie de 200 000 t/an şi o instalaţie de acid fosforic de 300 000 t/an. În cadrul acestei platforme se vor produce îngrăşăminte fosfatice concentrate ca, de exemplu, superfosfatul triplu, cu un conţinut de 45—48% P_2O_5 şi nitrofosfaţi. Pentru obţinerea amoniacului, în cadrul acestui complex se vor folosi materii prime petroliere.

În cursul anului 1968, producţia de îngrăşăminte chimice a R. P. Bulgaria a crescut cu 52% faţă de anul 1967, obţinîndu-se 544 000 t N_2 şi 131 000 t P_2O_5. Pînă la sfîrşitul anului 1970 se prevede atingerea unui nivel de peste 1 mil t/an elemente fertilizante. O dată cu dezvoltarea producţiei de îngrăşăminte are loc şi o modificare a profilului producţiei. Astfel, în timp ce din totalul producţiei de îngrăşăminte azotoase, în anul 1965 azotatul de amoniu reprezenta 97,86%, în anul 1970, acest produs va reprezenta numai 33,70% din totalul producţiei, ureea urmînd a ocupa primul loc cu 36,65%, urmată de îngrăşămintele compuse, care vor reprezenta 20,11% din totalul producţiei de azot. În ceea ce priveşte îngrăşămintele cu fosfor, procesul de modificare a sortimentelor este similar. Astfel, în timp ce în anul 1965 superfosfatul constituia singurul îngrăşămînt cu fosfor produs, în anul 1970 producţia acestuia în producţia totală de îngrăşăminte cu fosfor va reprezenta numai 7,88%, locul întîi în acel an urmînd a fi ocupat de superfosfatul dublu, cu 68,26% din producţia totală de P_2O_5, iar locul doi de îngrăşămintele compuse, cu o pondere de 23,86%.

Paralel cu dezvoltarea producţiei de îngrăşăminte, în R. P. Bulgaria a avut loc şi o dezvoltare a producţiei de antidăunători. Nivelul producţiei acestor produse va atinge încă în acest cincinal peste 30 000 t/an. Pentru obţinerea acestor produse, recent, la Plovdiv a fost pusă în funcţiune o instalaţie, iar la Burgas este în curs de punere în funcţiune o nouă instalaţie.

Producţia de coloranţi şi de lacuri şi vopsele a atins 11 000 t/an, fiind realizată în mai multe uzine amplasate la Ruse, la Sofia, precum şi în alte localităţi. Anul acesta se construieşte o nouă uzină de lacuri pe bază de celuloză cu o capacitate de producţie de 10 000 t/an lacuri şi 5 000 t/an solvenţi.

Industria petrochimică dezvoltată atît pe bază de materii prime indigene, cît şi pe bază de ţiţei importat a început să ia o amploare mare prin construirea rafinăriei de la Burgas, care a fost pusă în funcţiune în anul 1963. Această rafinărie, care a prelucrat iniţial 2,5 mil. t ţiţei, urmează să prelucreze în acest an 6 000 000 t ţiţei. În afară de combustibili şi lubrifianţi, la Burgas se mai produc dietilamină, dicloretan, fenol, acetonă, benzen, toluen, xilen, precum şi alte produse. Prima instalaţie de piroliză pusă în funcţiune în anul 1966 a produs 60 000 t etilenă în anul 1967. Pe baza acestei materii prime se produce polietilenă de joasă şi înaltă presiune. În cadrul aceluiaşi complex se află în curs de punere în funcţiune o instalaţie de poliformaldehidă, una de metacrilat de metil şi una de etanolamină. De asemenea, este în fază de montaj o instalaţie de cauciuc sintetic de 45 000 t/an, care va produce 15 000 t/an cauciuc butadienstirenic, 10 000 t/an cauciuc polibutadienic şi 20 000 t/an cauciuc poliizoprenic.

La Pleven se prevede construirea unui al doilea complex petrochimic. În cadrul acestui complex se vor prelucra peste 1 mil. t ţiţei. În afară de combustibili, în cadrul acestui complex se vor produce etilenă, acetaldehidă, propilenă, polipropilenă, octanol şi propilenglicol.

Producţia de fibre sintetice a atins în R. P. Bulgaria 8 000 t în anul 1968. La aceasta se mai adaugă o instalaţie de fibre poliesterice pusă recent în funcţiune, cu o capacitate de producţie de 12 000 t/an, precum şi o instalaţie de fibre acrilice, pusă în funcţiune la Burgas. La Sviştov se află în curs de construcţie o instalaţie de viscoză, iar la Vidin o instalaţie de fibre poliamidice. Prin punerea în funcţiune a acestor patru instalaţii, producţia de fibre sintetice şi artificiale a R. P. Bulgaria va atinge 74 000 t/an, situaţie în care prin producţia internă se va acoperi 50% din necesarul intern de fibre chimice.

În anul 1968, producţia de materiale plastice a atins, 34 000 t, majoritatea acestei cantităţi fiind acoperită de policlorura de vinil, obţinută prin polimerizare în emulsie şi în suspensie. În prezent, în acest sector se fac noi investiţii, care vor asigura la nivelul anului 1970 un nivel de producţie de 120 000 t/an materiale plastice.

La Ruse este pusă în funcţiune o instalaţie pentru obţinerea pielii sintetice şi a materialelor pentru pardoseli pe bază de policlorură de vinil, iar la Gabrovo funcţionează o uzină pentru prelucrarea policlorurii de vinil în diferite obiecte.

La Pleven se produc polistiren, polietilenă şi poliamide şi se preconizează fabricarea în viitorul apropiat de materiale plastice armate cu fibre de sticlă.

Industria de medicamente îşi sporeşte volumul producţiei în cursul actualului plan cincinal de 2,5 ori. Uzina de medicamente de la Sofia produce, printre altele, atropină, codeină şi morfină. Uzina de antibiotice de la Razgrad produce penicilină şi streptomicină. În afară de acestea, producţia de medicamente se mai realizează şi în fabricile din Stara Zagora, Troian şi Stanke Dimitrov.

În dezvoltarea producţiei industriei chimice din R. P. Bulgaria, s-au folosit procedeele cele mai moderne.

Astfel, pentru instalaţia de fibre acrilonitrilice de 9 000 t/an de la Burgas s-a utilizat procedeul UCB, iar pentru obţinerea acrilonitrilului într-o instalaţie de 22 000 t/an pe acelaşi amplasament, procedeul Sohio din propilenă şi amoniac.

Pentru instalaţia de sulfură de carbon de 20 000 t/an de la Burgas se foloseşte procedeul Snia Viscoza, iar pentru obţinerea dimetiltereftalatului, cu o capacitate de 14 000 t/an, procedeul

Witten. Pentru obținerea de etilenoxid într-o instalație de 10 000 t/an s-a folosit procedeul Hülls, iar pentru instalația de polietilenă de densitate mică, de 24 000 t/an de la Burgas, procedeul ICI.

Analiza indicatorilor tehnico-economici ai principalelor societăți chimice din țările capitaliste duce la o serie de concluzii interesante cu privire la structura organizatorică a acestora. În tabela de mai jos sînt indicate primele 20 de societăți chimice clasificate în ordinea descrescîndă a valorilor vînzărilor anuale, exprimate în milioane de dolari:

Du Pont — S.U.A.	3 102
ICI — Anglia	2 692
Union Carbide — S.U.A.	2 566
Montecatini-Edison — Italia	2 092
Hoechst — R. F. a Germaniei	1 650
Monsanto — S.U.A.	1 632
Bayer — R. F. a Germaniei	1 459
Dow Chemical — S.U.A.	1 383
BASF — R. F. a Germaniei	1 259
Allied Chemical — S.U.A.	1 243
Rhône Poulenc — Franța	1 063
American Cyanamid — S.U.A.	937
Olien Mathieson — S.U.A.	901
Ugine Kuhlman — Franța	854
AKU — Olanda	733
Hercules — S.U.A.	643
Pfizer — S.U.A.	638
Solvay — Belgia	585
Geigy — Elveția	534
Ciba — Elveția	532

Din examinarea acestei tabele rezultă că din primele 20 de societăți chimice din țările capitaliste din vestul Europei și S.U.A., volumul vînzărilor primelor nouă societăți nord-americane atinge 13 045 mil. dolari anual, sumă aproximativ echivalentă cu volumul vînzărilor primelor 11 societăți vest-europene, care atinge 13 453 mil. dolari, fapt din care se poate desprinde concluzia că în medie, din punctul de vedere al volumului vînzărilor, societățile chimice de pe cele două maluri ale Oceanului Atlantic sînt de același ordin de mărime.

Nu se poate însă trage aceeași concluzie din punctul de vedere al productivității muncii între cele două grupuri de societăți. Din tabela de mai jos, în care se indică beneficiile anuale în dolari, realizate pe cap de salariat, de fiecare din cele 20 de societăți enumerate, rezultă în mod evident că, în timp ce în primele nouă societăți chimice din S.U.A., beneficiul mediu anual este de circa 2 500 de dolari pe cap de salariat, această valoare variind în limite largi între 1 397 și 3 595 de dolari, nici una din primele 11 societăți vest-europene nu atinge beneficiul minim realizat în S.U.A., beneficiul mediu pe cap de salariat fiind în Europa de vest de circa 400 de dolari anual, respectiv de 6 ori mai mic decît cel mediu realizat în S.U.A. și de peste 4 ori mai mic decît cel minim realizat de către primele 9 societăți nord-americane.

Dow Chemical — S.U.A.	3 595
Du Pont — S.U.A.	2 804
Allied Chemical — S.U.A.	1 964
American Cyanamid — S.U.A.	1 960
Olin Methienson — S.U.A.	1 863
Pfizer — S.U.A.	1 752
Monsanto — S.U.A.	1 746
Union Carbide — S.U.A.	1 710
Hercules — S.U.A.	1 397
BASF — R. F. a Germaniei	911
ICI — Anglia	905
Bayer — R. F. a Germaniei	900
Hoechst — R. F. a Germaniei	711
Solvay — Belgia	622
Montecatini-Edison — Italia	541
Ugine Kuhlman — Franța	501
Ciba — Elveția	342
AKU — Olanda	332
Geigy — Elveția	330
Rhône-Puolenc — Franța	330

Un alt aspect, care diferențiază destul de mult societățile capitaliste din vestul Europei de cele nord-americane, este cel al volumului vînzărilor pe cap de salariat. Din acest punct de vedere, în timp ce la primele nouă societăți din S.U.A. acesta variază între 19 și 38 000 dolari anual, atingînd o medie de peste 25 000 dolari, în Europa de vest volumul vînzărilor la primele 11 societăți variază între 11 și 29 000 dolari, media fiind de sub 20 000 dolari anual, așa cum rezultă din tabela următoare:

Dow Chemical — S.U.A.	37 994
Allied Chemical — S.U.A.	33 324
Olin Mathieson — S.U.A.	31 062
Ugine Kuhlman — Franța	29 175
Du Pont — S.U.A.	27 713
Monsanto — S.U.A.	27 291
American Cyanamid — S.U.A.	26 118
Union Carbide — S.U.A.	25 512
Geigy — Elveția	24 341
Hoechst — R. F. a Germaniei	19 899
Bayer — R. F. a Germaniei	19 650
Hercules — S.U.A.	19 251
Pfizer — S.U.A.	19 187
Ciba — Elveția	18 122
BASF — R. F. a Germaniei	17 684
ICI — Anglia	15 330
Montecatini-Edison — Italia	15 135
Solvay — Belgia	14 699
AKU — Olanda	13 536
Rhône-Poulenc — Franța	11 462

Este clar că toate aceste diferențieri se reflectă în mod evident și în valoarea cotei de amortizare și a celei de beneficiu din valoarea vînzărilor, indicate în următoarea tabelă:

Societăți chimice din S.U.A.	Cota de amortizare, %	Cota de beneficii din vînzări, %
Dow Chemical	14	9,5
Pfizer	13,9	9,1
Du Pont	13,4	10,1
Hercules	13,1	7,3
American Cyanamid	10,7	7,5
Union Carbide	10,3	6,7
Monsanto	9,7	6,4
Olin Mathieson	9,7	6,0
Allied Chemical	9,7	5,9
Societăți chimice din vestul Europei:		
BASF	10,5	5,2
Bayer	10,1	4,6
Hoechst	10,0	3,6
ICI	8,1	5,9
Ciba	7,8	1,9
Ugine Kuhlman	5,2	1,7
Geigy	5,1	1,2
Solvay	4,3	4,2
Montecatini-Edison	4,1	3,6
AKU	3,5	2,4
Rhône Poulenc	2,9	2,3

Din analiza acestei tabele rezultă că, în timp ce în S.U.A. cota de beneficii variază între 6 și 10%, în vestul Europei cota de beneficii variază între 1,2 și 5,9%.

Toate aceste diferențieri, precum și semnalul de alarmă tras în anul 1968 de Jean Jaques Servan Schreiber prin cartea sa „Le Defi Americain", care în introducere apreciază că „în următorii 15 ani este posibil ca cea de-a treia putere industrială a lumii după S.U.A. și Uniunea Sovietică să nu fie Europa de vest, ci industria americană din Europa de vest", a generat numeroase studii cu privire la decalajul tehnologic și la cel economic ce s-a creat în ultimii ani între țările capitaliste din vestul Europei și S.U.A.

Din studiile făcute la Organizația Economică de Cooperare și Dezvoltare (OECD), precum și din alte numeroase lucrări rezultă că productivitatea mai mare atinsă de industria chimică nord-americană, în comparație cu cea vest-europeană, se datorește în cea mai mare măsură unui decalaj organizatoric decît unui decalaj de ordin tehnologic. În acest sens se apreciază, de exemplu, că diferența de productivitate dintre muncitorii din industria chimică britanică și cea nord-americană, în care

productivitatea muncii este de 2,5 ori mai mare, nu se datorește în principal faptului că pe cap de lucrător ar fi mai mare în S.U.A. sau că instalațiile ar fi mai mari sau mai economice, ci datorită faptului că piața vest-europeană este mai fragmentată și mai săracă decît cea din S.U.A., precum și faptului că o serie de servicii auxiliare exploatării sau întreținerii uzinelor în S.U.A. nu sînt cuprinse în indicatorii statistici publicați, întrucît modul de organizare a acestor servicii, fiind diferit de cel din vestul Europei, personalul care le prestează nu face parte din personalul de exploatare al uzinelor. În acest sens, ICI a studiat corelarea reală a indicatorilor privind productivitatea muncii din industria britanică, ajungînd la concluzia că aceasta este numai de 1,5 ori mai mare în S.U.A. decît în Anglia.

În ceea ce privește decalajul tehnologic despre care s-a discutat foarte mult în țările din vestul Europei, o balanță reală este greu de stabilit, datorită relațiilor încrucișate ale filialelor societăților americane din Europa de vest în ceea ce privește drepturile de licență. Singurele cifre certe le constituie bilanțurile efectuate de Banca Federală a R. F. a Germaniei, cu privire la anul 1967, din care rezultă că, în cursul acelui an, costul licențelor achiziționate de industria chimică din R.F. a Germaniei din alte țări a fost mai mare decît cel al licențelor vîndute în străinătate cu 16,2 mil. dolari, din care peste jumătate au revenit S.U.A.

În mod special în sectorul chimic, conform studiilor efectuate de OECD, decalajul tehnologic este mult mai mic decît în alte sectoare, datorită faptului că în țările vest-europene cercetarea fundamentală este destul de dezvoltată, iar rezultatele obținute au fost valorificate de către firme europene. În ultimii ani s-a observat o singură excepție de la acest fenomen, și anume că pe baza cercetărilor efectuate în Europa, în S.U.A. a fost industrializat un nou material plastic.

În ceea ce privește cauzele organizatorice care provoacă decalajul menționat, experții nord-americani apreciază că, printre acestea, o pondere importantă o ocupă, în industria chimică vest-europeană faptul că mașinile de calcul electronic sînt insuficient utilizate, că durata reparațiilor capitale este prea mare și că costul utilităților este prea ridicat.

Un aspect interesant îl constituie decalajul în activitatea de engineering. Contractorii nord-americani realizează peste hotarele S.U.A. circa 25% din numărul total al instalațiilor construite de aceștia, ceea ce reprezintă valoric aproximativ 30% din volumul vînzărilor. Volumul activității de engineering în afara S.U.A., prestat de firmele nord-americane, reprezintă 69% din volumul total al acestei activități exportate de către toate țările capitaliste în afara teritoriului țărilor socialiste. În S.U.A. volumul activității firmelor străine de engineering reprezintă 1% din volumul total de engineering din această țară.

Producția mondială de metale neferoase a cunoscut o nouă creștere în anul 1968, în urma unei ușoare stagnări aparente în anul 1967, cînd sporul de producție nu a fost mai mare de 1,6% față de anul 1966, ca urmare a scăderii consumului cu 0,8% față de același an. După datele preliminare, se apreciază că, în anul 1968, producția mondială de metale neferoase a crescut cu 7% față de 1967. La nivelul anului 1967 această producție a atins pe plan mondial 22,24 mil. t, din care aluminiul a reprezentat 7,93 mil. t, cuprul 5,99 mil. t, zincul 4,31 mil. t, plumbul 3,33 mil. t, nichelul 450 000 t și zincul 230 000 t. Consumul total de metale neferoase al aceluiași an a fost 22,09 mil. t.

Pentru celelalte metale, nivelul producției mondiale în anul 1966 a fost următorul (în t):

bismut	3 900
cadmiu	13 400
cobalt	20 100
aur	1 300
magneziu	158 800
mercur	9 500
nichel	420 900
platin și metale similare	83,6
argint	8 400
staniu	215 500
wolfram	59 200
vanadiu	8 400

În anul 1967 producția de aluminiu a țărilor capitaliste a atins 6 175 200 t. Din acestea, 1 554 300 t au fost realizate de țările vest-europene, 97 300 t de cele două țări producătoare de aluminiu din Africa, și anume Camerun și Ghana, și 439 900 t de trei țări producătoare din Asia (Japonia, India și Formosa). Țările de pe continentul american au realizat 3 937 300 t, iar Australia 92 400 t. Consumul de aluminiu al țărilor vest-europene în același an a atins 1 823 300 t, iar cel al continentului african 32 500 t. Țările capitaliste din Asia au consumat în același an 695 000 t aluminiu, iar țările din cele două Americi 3 490 200 t. Australia a consumat 94 000 t aluminiu în 1967.

În producția mondială de cadmiu, locul întîi îl ocupă S.U.A., cu un volum de producție de 3 946 t în anul 1967. Locul doi îl ocupă Uniunea Sovietică, cu un volum de producție de 2 032 t, urmată de Japonia (1 760 t), Canada (694 t) și Belgia (640 t). Apoi urmează, la un nivel de producție de 500 t/an, R. P. Polonă, Australia și Franța.

În producția mondială de minereuri și concentrate de cupru, primul loc în anul 1967 îl ocupă S.U.A., cu un volum de producție de 865 500 t cupru, urmate de Uniunea Sovietică, cu un volum de producție de 825 000 t. Locurile trei și patru le ocupă Chile și Zambia, cu cîte 660 000 t/an fiecare, urmate de Canada cu 540 900 t și de Congo cu 321 500 t. Locurile următoare sînt ocupate de Peru (186 400 t), Republica Sud-Africană (127 500 t) și Japonia (117 800 t). Restul țărilor lumii produc fiecare sub 100 000 t/an cupru sub formă de minereuri și concentrate.

În producția mondială de cupru electrolitic, în anul 1967, S.U.A. au realizat un volum de producție de 1 396 700 t, U.R.S.S. 960 000 t, Zambia 535 100 t, Chile 353 300 t, R. F. a Germaniei 382 400 t, Belgia 305 000 t, Japonia 470 000 t, Canada 453 600 t, Anglia 169 300 t, Congo 161 000 t și Australia 96 800 t. Se apreciază că restul țărilor lumii au produs fiecare în anul 1967 sub 100 000 t/an.

În ceea ce privește consumul de cupru, acesta a atins în anul 1967 următoarele valori (în t):

Austria	31 800	Elveția	39 300
Belgia	98 000	Anglia	514 300
Danemarca	4 100	Republica Sud-Africană	28 300
Finlanda	29 100	India	45 000
Franța	271 300	Japonia	616 000
R. F. a Germaniei	515 900	Turcia	8 100
Grecia	8 400	R.F.S. Iugoslavia	59 400
Italia	222 000	Canada	203 600
Olanda	29 400	Argentina	20 000
Norvegia	13 500	S.U.A.	1 755 900
Portugalia	7 800	Brazilia	38 900
Spania	69 500	Mexic	34 200
Suedia	85 700	Australia	91 500

Printre țările exportatoare de cupru electrolitic, în anul 1967, cu un volum important de export figurează: Belgia (286 400 t), Zambia (158 600 t), Congo (161 000 t), R. F. a Germaniei (158 600 t), Chile (360 700 t), Canada (250 000 t), iar printre țările importatoare de cupru electrolitic figurează, în același an, următoarele țări: Anglia (419 600 t), S.U.A. (243 700 t), R. F. a Germaniei (272 200 t), Franța (235 300 t), Italia (198 600 t) Suedia (64 300 t) și Elveția (41 100 t).

În producția mondială de plumb rafinat, locul întîi îl ocupa în anul 1967 Uniunea Sovietică, cu un volum de producție de 480 000 t, urmată de S.U.A., cu o producție de 456 800 t. pe locul trei se situa R. F. a Germaniei, cu o producție de 286 400 t, iar pe locul patru Canada, cu o producție de 176 700 t. Urmează apoi Anglia (191 700 t), Mexicul (170 000 t), Japonia (150 000 t), Franța (144 000 t), Belgia (197 900 t), R. P. Bulgaria (94 000 t), R.S.F. Iugoslavia (93 800 t), Peru (81 800 t), Italia (72 300 t) și Republica Sud-Africană (70 400 t). Restul țărilor producătoare produc sub 70 000 t/an fiecare.

În ceea ce privește consumul de plumb rafinat în anul 1967 acesta a atins următoarele valori (în t):

Austria	20 700	Portugalia	10 000
Belgia	43 700	Spania	54 300
Anglia	276 300	Suedia	52 900
Danemarca	18 700	Elveția	20 200
Finlanda	11 000	R.S.F. Iugoslavia	40 000
Franța	164 200	Japonia	171 200
R. F. a Germaniei	256 800	Canada	59 200
Grecia	10 300	S.U.A.	751 700
Italia	123 000	Mexic	76 200
Olanda	57 700	Australia	66 200
Norvegia	13 600		

În producția mondială de staniu, care a atins în anul 1967 circa 231 500 t, primul loc îl ocupă Malaesia, cu 76 328 t, locul doi fiind ocupat de Uniunea Sovietică, cu circa 50 000 t. Tailanda ocupă locul trei, cu 26 373 t, iar Anglia ocupă locul al patrulea, cu 25 882 t. Restul țărilor producătoare de staniu rafinat produc cantități mai mici. În ceea ce privește producția de minereuri de staniu primul loc îl ocupă Malaesia, urmată de Bolivia, R. P. Chineză și U.R.S.S. Pe locul cinci urmează Tailanda, iar pe locul șase Indonezia.

În ceea ce privește consumul de staniu, acesta a atins în anul 1967 următoarele valori (în t):

Anglia	19 230	Argentina	1 800
R. F. a Germaniei	11 600	Brazilia	2 100
Franța	10 100	Canada	5 250
Italia	5 610	Mexic	1 560
Olanda	3 000	S.U.A.	51 220
Belgia	2 460	Australia	4 600
Japonia	20 200	U.R.S.S.	27 600
India	3 960	R. D. Germană	2 500
Indonezia	1 200	R. P. Ungară	2 200
Nigeria	1 500		

◊ ◊ ◊

Numai la scurt timp după darea în funcțiune, produsele combinatului Tisza R. P. Ungară, s-au făcut cunoscute atît pe plan intern, cît și pe plan internațional. În 1967, producția totală a fost evaluată la 1,2 miliarde forinți, dintre care 220 mil. pentru export. Producția de lacuri și vopsele s-a dezvoltat mult, acestea fiind exportate atît în țările socialiste, cît și în Orientul Apropiat, Republica Federală a Germaniei și în Țările de Jos.

De asemenea, au început să producă noi instalații, ca: acelea de emailuri industriale, lacuri poliesterice, lacuri acrilice.

În cadrul aceluiași combinat se fabrică diferite îngrășăminte, inclusiv cu azot, care, în 1968, au ajuns la 600 000 t. Sînt în curs lucrări de dublare a capacităților.

În domeniul petrochimiei, producția de etilenă pentru fabricarea polietilenei este, de asemenea, importantă. Diverse subproduse rezultate aici se vor folosi la obținerea captanului — un fungicid important, ce urmează a fi dat în folosință în cursul anului 1969.

★

Producția de fosfor elementar a S.U.A. a atins 533 000 t în 1968. Cele două produse principale care folosesc fosforul elementar, și anume: triclorura și oxiclorura de fosfor, s-au produs în cantitate de 43 000 t, respectiv 30 400 t. Producția de acid fosforic pe cale termică a fost în același an de 957 000 t P_2O_5, cu 31 000 t mai mult decît în 1967. Din acesta 16% s-a utilizat la fabricarea îngrășămintelor, iar restul de 804 000 t P_2O_5 la obținerea sărurilor tehnice.

★

În R. P. Polonă, la Gdansk, s-a dat în funcțiune o instalație pentru obținerea superfosfatului triplu, construită după ingineria Dorr-Oliver, cu o capacitate totală de 138 000 t/an P_2O_5. Fabrica poate produce și 396 000 t/an îngrășăminte complexe NKP.

★

De curînd a fost semnat un acord între Israel și societatea engleză Kestner privind cumpărarea evaporatoarelor de acid necesare fabricii de la Arad, ce urmează să producă la sfîrșitul anului 1969. Evaporatorul, cu o capacitate de 500 t/zi acid concentrat, costă 750 000 lire și concentrează acidul fosforic diluat, după separarea acestuia de solvent, conform procedeului IMI.

Schimbătoarele de căldură din grafit sînt protejate cu un material plastic rezistent la coroziune, cunoscut sub numele de Keebusk.

★

Între Tunisia și Libia a fost perfectat un contract privind construirea în comun a unui mare combinat de îngrășăminte ce va produce: amoniac, acid sulfuric, azotat de amoniu și fosfați de amoniu. Drept materii prime se vor folosi roca fosfatică din Tunisia și gazele naturale din Libia.

★

Un mare complex de îngrășăminte a fost dat în producție în S.U.A., la Convent (Louisiana), în a doua jumătate a anului 1968. Acesta a costat 70 mil. dolari și este cel mai mare de acest fel din lume. Aici se vor produce anual 600 000 t P_2O_5 sub formă de acid cu 54% P_2O_5 pe două linii de fabricație identice, cu o capacitate de 900 t/zi P_2O_5 fiecare, din care numai una este în funcțiune. Acidul cu 30% P_2O_5 este concentrat la 54% P_2O_5 și apoi o parte din el este centrifugat pentru a avea un conținut minim de substanțe solide și pentru a putea fi folosit la fabricarea îngrășămintelor lichide. Sistemul de clarificare constă dintr-un răcitor de acid, vase de depozitare și o centrifugă. Acidul sulfuric necesar se fabrică pe trei linii identice de 1 600 t/zi fiecare, producîndu-se astfel anual 1,68 mil. t.

★

O nouă fabrică pentru producerea azotatului de potasiu este în construcție în Israel, la Haifa. Aceasta se realizează cu asistența tehnică a Societății Krebs și urmează să intre în funcțiune în cursul acestui an. Fabrica cu o capacitate de 100 000 t/an, va lucra după procedeul IMI. Acidul clorhidric-deșeu va fi folosit la obținerea a 16 000 t/an P_2O_5 ca acid fosforic de puritate și concentrație mare.

★

Între Uniunea Sovietică și Algeria a fost semnat un acord privind efectuarea în comun de cercetări miniere în Sahara, pentru exploatarea minereurilor cu aur, wolfram, staniu și platină. În cadrul acestei colaborări, Uniunea Sovietică va participa în anii 1969—1971 cu materiale, echipament și specialiști.

★

În Belgia, la Langerbrugge, a început construirea unei importante unități pentru producerea oxidului de molibden. Ca materie primă se va utiliza sulfura de molibden, care va fi pusă la dispoziție de societatea canadiană Noranda, a doua mare producătoare din lume.

★

Industria chimică a Republicii Democrate Germane reprezintă o ramură-cheie a economiei naționale. Ea cuprinde 1 014 întreprinderi, cu peste 280 000 de salariați. În anul 1967 s-au investit în acest domeniu 2,2 miliarde mărci, în special, în: uzina petrochimică și de îngrășăminte de la Schwedz, uzina Leuna II, uzina de materiale plastice de la Goelzan și „Synthese Werk Schwarzheide".

Industria chimică asigură anual o producție în valoare de circa 16 miliarde mărci, fiind de 3,5 ori mai mare decît în 1950.

În 1967, producția chimică a crescut cu 6,8% față de 1966. Pînă în prezent, materia primă în chimia organică a format-o lignitul. Actualmente, acesta este înlocuit cu petrolul, dintr-o tonă de petrol obținîndu-se tot atîtea produse cît din 15 t de lignit.

Producția chimică globală va crește pînă în 1970 de 1,5 ori, astfel: producția de carburanți de 1,4 ori, de materiale plastice și de fibre sintetice de 2,5 ori, de îngrășăminte fosfatice de 1,7 ori.

★

Perspectiva industriei de azot pe plan mondial se prezintă astfel:

— capacitatea de producție de 61,2 mil. t/an din anul 1972 reprezintă dublul celei din 1966;

— în 1970—1971, precum și în 1975—1976, într-o serie de țări dezvoltate, ca, de exemplu: S.U.A., Canada, Japonia, Europa Occidentală, va exista un surplus de producție, în timp ce în aceeași perioadă în țările în curs de dezvoltare se va face simțită lipsa azotului;

— distribuirea amoniacului prin conducte, în cantitate din ce în ce mai mare, va afecta mult transportul rutier și pe calea ferată;

— în S.U.A. închiderea fabricilor cu capacitate mică și tehnologie învechită se

realizează într-un ritm accelerat. În anul 1965, 97% din producţie se realiza în asemenea instalaţii, în timp ce în 1969 aceasta a scăzut la 25%.

★

Un nou procedeu privind obţinerea acidului acrilic a fost pus la punct în S.U.A. de Societatea Dorr în colaborare cu Institutul de cercetări de fizică şi chimie din Japonia. Procedeul constă în oxidarea propilenei în stare de vapori la propenal (acroleină), care apoi, într-un turn, este trecută la 300°C, în acid acrilic cu un amestec de aer şi vapori de apă, folosind un catalizator de molibden-vanadiu. Preţul de cost al produsului este numai jumătate din cel al materialului fabricat după metoda obişnuită Reppe.

★

Întreprinderea de stat „Maşiniimport" din U.R.S.S. a semnat un contract cu Societatea franceză „Gexa", pentru livrarea unei instalaţii de cracare hidrocatalitică, cu o capacitate de 1 mil. t/an. Această unitate va fi construită în localitatea Ufa din Urali şi va intra în producţie în anul 1971. De asemenea, se vor realiza încă două mari unităţi, şi anume: o fabrică de amoniac, cu o capacitate de 1 360 t/zi, şi una de tratarea gazelor naturale, aplicînd procedeul de desulfurare pus la punct de Societatea Aquitaine.

★

În decembrie 1968, în Japonia, în prefectura Akita, a fost dată în exploatare cea mai mare conductă din lume privind transportul hidraulic al materialului steril din minele de cupru, plumb, zinc şi argint din localitatea Ohdate.
Conducta din oţel, avînd un diametru de 300 mm, este alimentată de o singură staţie de pompare, echipată cu pompe cu piston şi asigură transportul a mai mult de 500 000 t/an. Materialul steril este aruncat în Marea Japoniei, la 70 km depărtare de mină.

★

O nouă secţie de etoxilare a lanolinei a fost pusă în funcţiune în S.U.A. la Amarchol Park, mărindu-se astfel considerabil posibilităţile de producţie în acest domeniu.
Echipamentul de reacţie ce lucrează sub presiune mare este din oţel inoxidabil şi în întregime automatizat. Astfel, este posibil un control riguros şi imediat, atunci cînd se produce o dereglare a procesului acesta este oprit automat.

★

Societatea Power-Gas construieşte în Japonia o fabrică de obţinere a hidrogenului pur, prin reformarea produselor nafta cu vapori de apă, după procedeul ICI.
Capacitatea instalaţiei este de 635 000 m³/zi şi va fi realizată în cadrul uzinei de la Sakai.
De asemenea, sînt în construcţie alte două unităţi care urmează să fie date în funcţiune pînă la începutul anului 1970.

★

Un nou procedeu privind îmbunătăţirea calităţii azotatului de amoniu a fost pus la punct de curînd de Societatea Mississipi Chemical Corp., în instalaţia de la Yezoo City. Licenţa a fost achiziţionată de firma Humphrey-Glasgow, care a şi aplicat-o în două instalaţii industriale cu capacitate mare.
Procedeul constă în adăugarea de cantităţi mici de săruri de amoniu la faza de concentrare, pentru a stabiliza schimbările de fază cristalină.

★

R. P. Ungară a semnat, prin Intreprinderea de stat pentru produse farmaceutice „Medimpex", un contract cu Nigeria şi India privind construirea în aceste ţări a două fabrici de medicamente. R. P. Ungară va proiecta, va construi şi va echipa cele două unităţi după tehnologii proprii şi va şcolariza şi specializa personalul de deservire. Capacitatea fiecăreia va fi de circa 140 000 kg/an şi va consta din 20—30 de produse, ca, de exemplu: medicamente pentru tratarea anemiei, malariei, tuberculozei, reumatismului, hormoni, vitamine. Fabrica din Nigeria este situată în oraşul Lagos şi va fi dată în producţie la sfîrşitul anului 1969.
Cea din India se construieşte în apropiere de Bombay şi va începe să producă în anul 1970.

★

O nouă cale de extragere a sulfului din minereuri sărace a fost cercetată şi pusă la punct de Societatea Ralph Parsons. Procedeul permite o recuperare a sulfului de peste 90% şi puritate 99,5% fără pierderi de solvent. Preţul de cost estimat pentru o producţie de 400 t/zi, folosind minereuri cu 20% sulf, este de 13,5 /t. La preţurile curente ale sulfului, investiţiile pot fi recuperate într-un an sau doi, în funcţie de capacitatea şi de concentraţia materiei prime.

★

În S.U.A. în cadrul cercetărilor întreprinse la Battelle-Northwest privind elementele radioactive, s-au produs 100 g promethium-147, cea mai mare cantitate obţinută vreodată din acest fel de metale. Metoda de fabricare constă în convertirea oxidului la clorură, urmată de reducerea cu calciu şi iod într-un vas de presiune, construit din oţel şi placat cu magneziu. Metalul de puritate 99,9%, 147 Pm, are o densitate de 7,2 g/cm³ şi se topeşte la o temperatură de 1 168(±6)°C. Izotopul este un subprodus de fisiune a combustibililor reactoarelor nucleare şi are un timp de înjumătăţire de 2,6 ani.

★

În R. P. Ungară, la Szolnok, se va construi o fabrică de acid sulfuric cu o capacitate de 200 000 t/an, pe o singură linie de fabricaţie. Ca materie primă se va utiliza sulful importat din R. P. Polonă cu care s-a şi contractat realizarea instalaţiei industriale. Proiectarea este prevăzută a se termina la sfîrşitul anului 1969, construcţia se va realiza în anii 1970—1971, iar intrarea în producţie este prevăzută la începutul anului 1972.

★

Societatea Pechiney construieşte în Olanda, la Vlissingen, o fabrică ce va produce anual, pe două linii identice de fabricaţie, 150 000 t aluminiu. Investiţiile sînt evaluate la 122 mil. dolari. Prima linie de producţie va fi dată în funcţiune în anul 1971.

★

În R. P. Ungară s-a pus la punct un nou procedeu privind tratarea suprafeţei aluminiului, cunoscut sub denumirea de Autokolor-HSH. Acesta se realizează într-o singură treaptă, spre deosebire de metoda clasică care necesită trei trepte, asigură un strat colorat uniform de oxid de aluminiu, cu rezistenţă foarte bună la coroziune. Procedeul constă într-un proces de colorare prin oxidare anodică şi nu necesită un aliaj special de aluminiu folosit ca anod. Metoda a intrat în producţie industrială în ianuarie 1969 la fabrica de metale uşoare de la Székesfehérvár.
O serie de ţări, ca: Austria, Franţa, Japonia, Suedia şi Anglia, se interesează de procedeul menţionat, fiind în curs negocieri privind cumpărarea brevetului.

CHIMIE FIZICĂ. CINETICĂ. CATALIZĂ

Viteza cristalizării forţate a apei. Se defineşte cristalizarea forţată a apei, contactarea apei cu o suprafaţă răcită pe care creşte un strat de gheaţă; căldura de topire este preluată de această suprafaţă, spre deosebire de cristalizarea normală la care căldura de topire este preluată de soluţia suprarăcită. Viteza de creştere a stratului de gheaţă este descrisă prin analogie cu legea lui Ohm. Diferenţa de temperatură, tratată ca o diferenţă de potenţial, provoacă un flux termic între stratul de gheaţă şi soluţia apoasă alăturată cu coeficientul ei specific de conductibilitate termică. Se dau ecuaţiile diferenţiale corespunzătoare, verificate experimental, pentru dependenţa vitezei de formare a ghieţii de temperatura şi viteza de curgere a soluţiei, ca şi de temperatura suprafeţei răcite.

Schneider, W. şi Fischbeck, W., Chem. Ingr.-Tech., **41**, nr. 3, febr. 1969, p. 116–121.

Cinetica oxidării bioxidului de sulf în apropierea stării de echilibru. S-au determinat datele cinetice privind oxidarea bioxidului de sulf pe catalizatori de vanadiu în apropierea stării de echilibru şi s-a formulat ecuaţia care exprimă desfăşurarea procesului industrial în acest domeniu. Valorile constantelor de echilibru determinate experimental sînt în concordanţă cu valorile calculate pentru domeniul conversiilor cuprinse între 0 şi 90%, ceea ce dovedeşte că ecuaţia stabilită poate fi utilizată pentru calculul vitezelor de reacţie în domeniul dintre 0 şi starea de echilibru. Variaţia constantei vitezei de reacţie în funcţie de temperatură se poate exprima cu ajutorul ecuaţiei lui Arrhenius. S-au stabilit următoarele valori: constanta $A = 6{,}04 \cdot 10^9$ mol $\cdot g^{-1} \cdot h^{-1}$ şi energia de activare $E = 32{,}4$ kcal./mol^{-1}.

Kadlec, B., Michalek, J. şi Šimeček, A., Chem. Průmysl, **19(44)**, nr. 3, mart. 1969, p. 97–99.

Influenţa naturii catalizatorului asupra cineticii oxidării etilbenzenului. În scopul măririi conţinutului în acid benzoic la oxidarea etilbenzenului, se studiază desfăşurarea reacţiei de oxidare cu oxigen molecular într-o coloană de sticlă, la circa 130°C. Folosiţi individual, stearaţii de cobalt sau mangan duc în principal la formarea de acetofenonă (pînă la 6 mol/l) şi de anumite cantităţi de acid benzoic, care nu depăşesc însă 10–12% din totalul produselor de oxidare. Tetrabrometanul (0,1 mol/l), care are acţiune la oxidarea xilenilor sau toluenilor, în acest caz cauzează doar o oarecare ridicare a vitezei iniţiale de oxidare. Folosirea însă de catalizator mixt (în raport echimolecular, cîte 0,002 mol/l) modifică desfăşurarea reacţiei ridicînd sensibil viteza de reacţie şi raportul între produsele de oxidare (75% acizi, 25% cetonă), în prezenţa acidului benzoic (0,2–0,3 mol/l) crescînd şi viteza iniţială de oxidare.

Cervinski, K. A. şi Zubko, B. I., Ukr. Him. J., **35**, febr. 1969, p. 176–178.

Selecţia catalizatorilor pentru unele procese de oxidare incompletă a substanţelor organice cu oxigen molecular. În legătură cu lucrările lui V. A. Roiter şi colaboratorii privind posibilităţile de selecţie a catalizatorilor şi de clasificare a proceselor catalitice, se discută unele aspecte ale proceselor de oxidare incompletă a substanţelor organice (acroleină la acid acrilic, *n*-butenă sau furfurol la anhidridă maleică, benzaldehidă la acid benzoic, naftalină la anhidridă ftalică, etc.). Catalizatorii sînt în general V_2O_5 (ca atare sau cu adaosuri) sau MoO_3 cu adaosuri. Pe baza clasificării oxizilor cu activitate catalitică după căldura de disociere fără formarea fazei inferioare, sau — cu aceleaşi rezultate — după căldura de disociere a oxigenului, rezultă că V_2O_5 se combină cu acei oxizi care, la o concentraţie dată, reduc stabilitatea legăturii V–O. Se confirmă necesitatea ca sistemul catalitic să aibă o compoziţie apropiată de cea cu un optim de proprietăţi acido-bazice şi oxido-reducătoare, iar — într-o serie de cazuri — de cea cu un optim de caracteristici structurale.

Golodeţ, G. I., Dokl. Akad. Nauk S.S.S.R., **184**, nr. 6, febr. 1969, p., 1 334–1 337.

Hidrogenarea catalitică a acetilenei şi a oxizilor de azot din gazele de cocserie. S-au încercat o serie de catalizatori selectivi pentru reacţia de oxidare a acetilenei din gazele de cocserie, care să permită în acelaşi timp îndepărtarea oxizilor de azot din aceste gaze. Rezultate optime s-au obţinut folosind catalizatori de Co–Mo pe suport de gel de silice sau de caolin, la temperaturi de lucru de 250–400°C şi la o încărcare pe catalizatori de 5 000–6 000 $m^3N/m^3 \cdot h$. Datorită stabilităţii ridicate a catalizatorilor de Co–Mo la acţiunea compuşilor sulfului, aceştia pot fi utilizaţi pentru hidrogenarea acetilenei sau, simultan, a acetilenei şi a oxizilor de azot din gazele de la cracare, de la piroliza hidrocarburilor şi din alte procese industriale.

Slugocki, E., Przemysl Chem., **48**, nr. 2, febr. 1969, p. 85–87.

INGINERIE CHIMICĂ

Experienţa în evaluare cu ajutorul metodelor drumului critic (MDC). Se analizează experienţa cîştigată la folosirea metodelor drumului critic la programarea şi urmărirea lucrărilor de proiectare, de achiziţionare de utilaje şi realizarea investiţiilor a unor instalaţii chimice importante. Dintre capitolele mai importante examintate: obiectivele MDC, utilizarea calculatoarelor electronice, resursele şi costurile prin MDC, codificarea etc.

Jenett, E., Chem. Engi., **76**, nr. 3, 10 febr., 1969, p. 96–106.

Metodă algebrică de reprezentare a diagramelor de echilibru a sistemelor policomponente. Construcţia şi utilizarea diagramelor de echilibru a sistemelor policomponente, începînd deja cu diagramele ternare, este îngreunată datorită complexităţii, a impreciziei şi a lacunelor de reprezentare în formă geometrică. Reprezentarea în perspectivă a diagramelor cuaternare şi de ordin superior este şi mai dificilă. Datorită acestor considerente a fost elaborată o nouă metodă de construire a diagramelor de echilibru în formă algebrică, pornind de la datele experimentale obţinute prin metode fizico-chimice. Formele algebrice de reprezentare prezintă avantaje importante faţă de diagramele geometrice, în special pentru cazul sistemelor policomponente care nu pot fi reprezentate prin diagrame plane. Reprezentările algebrice pot fi utilizate cu uşurinţă în calculele efectuate cu ajutorul calculatoarelor electronice, care pot memora, conserva şi construi astfel de reprezentări. Metoda este exemplificată pentru cazul diagramei ternare Al–Mg–Zn.

Ivanov, O. S., Izv. Acad. Nauk S.S.S.R., Metalli, nr. 1, ian.-febr. 1969, p. 204–209.

Studiul unui schimbător de căldură şi de masă tubular în regim spumant. Construcţia optimă din punctul de vedere al pierderilor de presiune. Pe baza studierii experimentale a unui nou tip de schimbător de căldură şi de masă cu fascicul tubular, funcţionînd în regim spumant, au fost deduse caracteristicile funcţionale optime ale utilajului din punctul de vedere al pierderilor de presiune. Astfel, s-au determinat relaţiile optime dintre lungimea şi diametrul tuburilor, precum şi dimensiunile optime ale suprafeţei libere a sitei de distribuţie (20–30% din suprafaţa totală). S-au dedus ecuaţiile care permit determinarea pierderilor de presiune în interiorul schimbătorului, valabile pentru domeniul $R_e > 2\,000$. Se dă schema de principiu a instalaţiei.

Sakrai, T., Pilař, A. şi Stejskal, J., Chem. Průmysl, **19(44)**, nr. 3, mart. 1969, p. 99–103.

Aplicarea agitării cu vibraţii pentru intensificarea unor procese în hidrometalurgia metalelor neferoase. Înlocuirea instalaţiilor uzuale de agitare (în special a agitatoarelor mecanice, care constituie utilajul cel mai răspîndit) prin agitarea cu ajutorul vibraţiilor permite, în primul rînd, intensificarea agitării prin utilizarea unor aparate care funcţionează în intervalul a 10–50 herzi şi, în al doilea rînd, mărirea spaţiului util al agitatorului, prin dispariţia golului (pîlniei) create de agitatoarele rotative. Utilizarea vibraţiilor asigură crearea unei turbulenţe puternice şi circulaţie intensă a materialului pe verticală, fără a se recurge la dispozitive de dirijare. Se prezintă o serie de date experimentale din domeniul metalurgiei neferoase (leşierea turtelor de cupru clorurat, dizolvarea pulberii de cupru, cementarea cadmiului cu praf de zinc) din care rezultă eficienţa ridicată a agitării prin vibraţii comparativ cu alte procedee.

Han, O. A., Guşcin, I. A. şi Pikov, N. H., Ţvetn. Metalli, **42**, nr. 2, febr. 1969, p. 41–44.

Alegerea solvenților pentru distilarea extractivă. Actualitatea distilării extractive ca metodă de separare a componenților cu puncte de fierbere apropiate, implică găsirea unor metode care să permită în avans față de experiment, stabilirea solvenților celor mai apți pentru obiectivul propus.
Procedura propusă de autor implică cinci etape cu folosirea metodei Weimer-Prausnitz pentru estimarea selectivităților solvenților posibili sau metoda Pierotti-Deal-Derr pentru calcularea mai exactă a valorii selectivității. (Sij = $\gamma i/\gamma j$, în care γij reprezintă coeficientul activității componentului.)
Datele estimate în acest mod urmează să fie verificate pe cale experimentală.

Tassios, D., Chem. Eng., **76**, nr. 3, 10 febr. 1969, p. 118–122.

COROZIUNE

Studii electrono-optice și electrochimice asupra comportării la pasivare a plumbului rafinat în soluții calde de acid sulfuric concentrat. S-a cercetat cu ajutorul microscopului electronic și prin intermediul curbelor intensitate – tensiune comportarea la pasivare a plumbului rafinat (99,99% Pb) în mediu de acid sulfuric concentrat cald. Pasivarea plumbului fin se datorește formării unei pelicule de sulfat de plumb, starea de pasivare fiind stabilă în limite destul de înguste de potențiale. În domeniul superior celui al potențialelor de pasivare (peste + 600 mV) și în domeniul inferior acestora se formează pelicule afînate și slab aderente de sulfat de plumb, luînd naștere puncte de coroziune. Problema apariției ionilor de plumb tetravalent și a rolului acestora nu a fost elucidată pînă în prezent.

Grauer, R., Wehr, P. și Engell, H. J., Werkstoffe Korrosion, **20**, nr. 2, febr. 1969, p. 94–98.

Stabilitatea la coroziune a siliciurilor metalelor din grupele a IV-a și a VI-a. Disiliciurile de titan, vanadiu, niobiu, tantal, crom, molibden și wolfram ($TiSi_2$ VSi_2, $NbSi_2$, $TaSi_2$, $CrSi_2$, $MoSi_2$, WSi_2), precum și siliciurile de molibden și wolfram, cu formulele chimice Mo_5Si_3, Mo_3Si și W_3Si_2, prezintă, în general, o stabilitate ridicată la coroziune în medii acide. Din seria arătată de siliciuri, relativ mai puțin stabile sînt siliciurile de molibden și de wolfram, în timp ce ceilalți compuși rezistă bine la atacul acizilor azotic, clorhidric și sulfuric, ceva mai slab la acidul fluorhidric. Pentru obținerea unor pelicule de protecție anticorosivă formate din siliciuri s-a experimentat pulverizarea acestora cu ajutorul unui pistol pe plasmă, obținîndu-se pe suprafața metalelor un strat de protecție constituit din particule sferoidale de siliciuri.

Jangg, G., Kieffer, R. și Prem, E., Werkstoffe Korrosion, **20**, nr. 2, febr. 1969, p. 98–102.

CHIMIE ANORGANICĂ

Cercetări asupra posibilității obținerii simultane a fosforului și a termofosfatului. În vederea obținerii simultane a fosforului alb și a termofosfatului s-au supus topirii într-un cuptor cu inducție o serie de șarje compuse din apatită de Kola și silice cu structură de cuarț, variind raportul CaO : SiO_2 și o serie de șarje formate din amestecuri de apatită și zguri industriale granulate obținute în cuptorul pentru producerea fosforului. Cercetările la laborator au arătat că aplicînd noul procedeu se pot obține simultan fosforul și termofosfatul cu un conținut pînă la 15% P_2O_5, aproape total solubil în soluție 2% acid citric.

Schroeder, J. și Tendaj, B., Przemysl Chem., **48**, nr. 2, febr. 1969, p. 70–72.

Condițiile formării carbonaților hidratați de aluminiu prin reacția aluminiului cu soluțiile de carbonați alcalini. Carbonații hidratați de aluminiu și sodiu sau de aluminiu și potasiu $R_2O \cdot Al_2O_3 \cdot 2CO_2 \cdot nH_2O$, în care R = Na, K; n = 2,0; 3,0; se formează în procedeul industrial de carbonatare a soluțiilor de aluminat în procesul tehnologic de obținere a aluminei din nefeline. În vederea obținerii acestor compuși în stare pură, în special, pentru nevoile industriei de medicamente, a fost elaborată o nouă tehnologie de preparare, bazată pe dizolvarea aluminiului pulbere p.a., la 70°C, în soluții de Na_2CO_3 și K_2CO_3 p.a. Au fost stabilite condițiile în care din soluțiile de carbonați se pot obține carbonații hidratați de aluminiu și sodiu și de aluminiu și potasiu, amestecurile acestora cu hidroxid de aluminiu și hidroxidul de aluminiu ca atare. Compușii obținuți au fost cercetați microscopic, roentgenografic, termogravimetric și spectral.

Tomilov, N. P., Berger, A. S. și Boicova, A. I., J. Neorgan. Him., **14**, nr. 3, mart. 1969, p. 674–679.

Oxizii ternari ai plumbului bivalent. Oxidul de plumb, PbO, reacționează cu oxizii și hidroxizii alcalini și alcalino-pămîntoși cu formare de oxizi ternari, extrem de sensibili la acțiunea umidității și a solvenților. A fost stabilită existența următorilor compuși: $Na_2Pb_2O_3$, Na_2PbO_2, Na_4PbO_3; $Li_2Pb_2O_3$, Li_2PbO_2; $BaPbO_2$, Ba_3PbO_4; $SrPbO_2$. Se arată procedeele de obținere ale compușilor, unele caracteristici fizico-chimice ale acestora, precum și cîteva reacții caracteristice cu substanțe organice.

Scholder, R., Malle, K. G., Triebskorn, B. și Schwartz, H., Z. Anorg. Allg. Chem., **364**, nr. 1–2, ian. 1969, p. 41–54.

O nouă oxiclorură a wolframului tetravalent – $WOCl_2$. O nouă oxiclorură de wolfram, $WOCl_2$, a fost sintetizată prin topirea la temperatura de 240°C a $SnCl_2$ cu $WOCl_4$ conform reacției:

$$WOCl_4 + SnCl_2 = WOCl_2 + SnCl_4$$

Compusul $WOCl_2$ se prezintă sub formă de cristale aciculare, de culoare brună-aurie, stabile în aer, insolubile în apă și în solvenții organici uzuali. În curent de clor, la 160°C, $WOCl_2$ se transformă cu ușurință în $WOCl_4$. Se dau microfotografia și difractograma cristalelor noului compus.

Eliseev, S. S., Gluhov, I. A. și Gaidaenco, N. V., J. Neorgan. Him., **14**, nr. 3, mart. 1969, p. 627–630.

Compuși complecși ai lantanidelor și ytriului la *N*-oxizii chinolinei. Se descriu complecșii rezultați din nitrați ai lantanidelor și ytriului, hexasulfocianurocromat de potasiu și *N*-oxidul chinolinei. Se formează precipitate cu formula: $[Ln(C_9H_7NO)_7]$ $[Cr(SCN)_6]$, în care Ln = Y, La, Ce, Pr, Nd, Sm, Eu, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tu, Yb. Se dau proprietățile unora din complecși, inclusiv spectrele IR, solubilitatea în apă și stabilitatea termică, sub 100°C.

Serebrennikov, V. V., Pavlenko, E. S., Kumok, V. N. și Belousova, N. I., J. Obsc. Him., **39**, nr. 2, febr. 1969, p. 306–310.

INDUSTRIE ANORGANICĂ

Un nou procedeu pentru obținerea pigmentului anticoroziv – cromatul de bariu și de potasiu. A fost elaborat un nou procedeu umed de obținere a cromatului dublu de bariu și potasiu, $BaK_2(CrO_4)$, prin reacția dintre bicromat de potasiu și hidroxid de bariu în soluție, urmată de uscarea produsului într-un atomizor. La temperaturi de 80–90°C reacția se termină practic după un timp de 50–60 minute, după uscare rezultînd un produs cu granulație fină (2–20 microni) care nu mai necesită o măcinare suplimentară. S-a verificat, de asemenea, procedeul de obținere termică a bicromatului dublu de bariu și potasiu prin tratarea termică a amestecului de bicromat de potasiu și carbonat de bariu în cuptor rotativ. Condițiile optime de reacție sînt: 600–700°C, timp de 0,5–1 ore. Temperatura de reacție poate fi coborîtă pînă la 400–500°C prin adăugare în șarjă a unei cantități de 10% în greutate apă sau vapori de apă.

Bandrowska Czeslawa, Przemysl Chem., **48**, nr. 2, febr. 1968, p. 81–84.

Un procedeu competitiv pentru fabricarea apei grele la Mazingarbe. Se descrie unitatea de fabricare a apei grele cu o capacitate de 20 t/an de la Mazingarbe (Franța) bazată pe schimbul izotopic:

$$NH_3 + HD \rightarrow NH_2D + H_2$$

cuplată cu o instalație de amoniac (650 t/zi). Se utilizează drept catalizator amidura de potasiu care este recuperată prin evaporare sub vid de 20 torr. Prețul de revenire al apei grele este de 250 fr/kg, față de 300 fr/kg practicat pe plan mondial.

* * * Chim., Actualités, 1386, 28 martie 1969, p. 20–22.

METALE NEFEROASE ȘI RARE

Perspectivele utilizării procedeelor acide pentru valorificarea materiilor prime aluminoase cu conținut ridicat de silice. În vederea valorificării materiilor prime aluminoase-silicioase au fost puse la punct în ultimul timp mai multe tehnologii bazate pe atacul materialelor aluminoase sărace cu diferiți acizi minerali. În general, procedeele acide prezintă avantajul separării selective a aluminei de silice chiar la începutul fluxului tehnologic. Se descriu următoarele procedee: 1. atacul cu acid clorhidric aplicat la scară pilot în Italia pentru valorificarea leucitelor; 2. procedeul cu acid azotic, elaborat în U.R.S.S., aplicat pentru feldspat și leucit, care duce la obținerea

azotatului de aluminiu; 3. procedee sulfurice, existente în diferite variante, studiate în U.R.S.S., S.U.A., Canada şi aplicate pentru o gamă largă de materii prime; 4. procedee combinate, alcaline şi acide. Se dau fluxurile tehnologice ale principalelor procedee verificate la scară mărită.

Safin, V. S. şi Zapolski, A. K., Ţvetn. Metalli, **42**, nr. 2, febr. 1969, p. 47–55.

Brichetarea concentratelor cuproase. Se analizează caracteristicile diferitelor procedee de brichetare cu lianţi a concentratelor cuproase, destinate topirii în cuptoare. Brichetarea pe prese cu valţuri prezintă avantajul unei productivităţi ridicate, dar duce la obţinerea unor presiuni de lucru neuniform repartizate. Brichetarea sub efectul unor presiuni statice, aplicată în prezent pentru concentrate fine cu un adaos de 9% leşie bisulfitică, de asemenea, prezintă anumite dezavantaje, în primul rînd legate de un consum ridicat de energie, precum şi de neuniformităţi (stratificări) în structura brichetelor. În concluzie se arată necesitatea introducerii unor tehnologii noi în procesul de brichetare, perspectivele cele mai promiţătoare fiind legate de presarea sub efectul vibraţiilor (presiune vibratoare).

Drzymala, Z., Rudy Metale Nieżelazne, **14**, nr. 2, febr. 1969, p. 66–68.

Valorificarea cositorului din tablele cositorite. A fost elaborat la scară semiindustrială un flux tehnologic complet de recuperare a cositorului de pe suprafaţa tablelor cositorite. Procedeul constă în leşierea tablelor-deşeu cu soluţii de hidroxid de sodiu, folosind ca acceleratori adaosuri de oxidanţi, ca acid metanitrobenzoic sau acid azobenzoic. Staniul trece în soluţie sub formă de stanat de sodiu şi soluţiile rezultate se electrolizează la temperatură de 74–82°C, la o densitate de curent catodică de circa 200 A/m². Randamentul de extracţie al staniului în procesul de leşiere este practic total, iar în electroliză — de peste 90%. În cazul valorificării staniului din obiecte lăcuite superficial, este necesară îndepărtarea prealabilă a peliculelor de lacuri prin dizolvare în solvenţi corespunzători.

Godula, R. şi Sliwa, A., Rudy Metale Nieżelazne, **14**, nr. 2, febr., 1969, p. 91–94.

SUBSTANŢE PURE. SEMICONDUCTOARE

Apa ultra pură pentru cazane de înaltă presiune. Impurificarea răşinilor schimbătoare de ioni cu acizii humic şi fulvic conţinuţi în apele de suprafaţă limitează capacitatea de purificare a acestora. Schema propusă de autor, purificarea apei în cinci trepte, permite realizarea unei conductibilităţi de 0,1 mΩ/cm şi un conţinut al impurităţilor de 0,01 p.p.m. fier şi cupru, Na < 0,005 p.p.m. şi Si total < 0,020 p.p.m.

Arden, T. V., Effluent, Water Treatment. J., **9**, nr. 2, febr. 1969, p. 89–93.

Obţinerea peliculelor magnetice subţiri. Peliculele magnetice subţiri (grosimi de circa 150 mm) din aliaje de tip Permalloy (65% Ni, 35% Fe şi 83% Ni, 17% Fe) au fost depuse pe suport metalic, în vid ($1 \cdot 10^{-5}$ mm Hg) cu ajutorul unei instalaţii speciale de pulverizare de tipul Balzers BA-500. Tehnologia elaborată permite obţinerea unor pelicule magnetice cu caracteristici riguros reproductibile, caracterizate printr-o dependenţă strînsă a valorilor coercitivităţii şi anizotropiei, (H_c şi H_k) de parametrii tehnologici utilizaţi. În cazul folosirii aliajelor cu un conţinut de nichel de peste 80% se obţin $H_c = 215$ A/m şi $H_k = 294$ A/m.

Babinski, W. şi Kolano, R., Rudy Metale Nieżelazne, **14**, nr. 2, febr. 1969, p. 77–80.

CHIMIE ORGANICĂ

Progrese în domeniul sintezei organice pe bază de 1-alcoxidiene şi 1-alcoxipoliene. Se arată căile de obţinere a 1-alcoxi-1,3-dienelor (din acetalii aldehidei β-clorbutirice, sau ai aldehidelor α, β-nesaturate, din eterii etinilvinilici, din vinilacetilenă, din trialcoxisilani etc.) şi ale 1-alcoxipolienelor, vinilogi ai alcoxidienelor şi preparaţi în mod asemănător.

Sintezele pe baza 1-alcoxi-1,3-dienelor cuprind hidrogenarea, hidroliza la aldehidele nesaturate, adiţia de silani, de alcooli, bromurarea şi bromalcoxisilarea, condensarea cu acetalii aldehidelor α, β-nesaturate (ultimele două clase de reacţii conducînd la sinteze de poliene, printre care şi produse naturale de tipul vitaminei A şi a β-carotinei), sinteza dien, etc.

Lucrarea are 86 de referinţe bibliografice.

Makin, G. M., Usp. Him., **38**, nr. 3, mart. 1969, p. 454–478.

Utilizarea metodelor termografice la studiul sintezei dien. II. Reacţiile dienelor cu *p*-benzochinona. Prin metoda termografică, folosind un pirometru Kurnakov RK-52 cu cuplu cromel-alumel, se pun în evidenţă la reacţia izoprenului şi 2,3-dimetilbutadienei cu *p*-benzochinona, mai multe efecte termice corespunzînd unor reacţii. La reacţia dienă — *p*-chinonă în raport 1:1, apar două efecte, exoterme, primul corespunzînd formării aductului, iar al doilea izomerizării din formă chinonică în formă hidrochinonică. La raport dienă-*p*-chinonă 2:1 se pun în evidenţă două efecte exoterme, corespunzînd formării în trepte a bisaductului, la termografierea în continuare a bisaductului chinonă — 2,3-dimetilbutadienă apare la 255–265°C un efect exoterm datorit izomerizării la forma *trans-trans*.

Fujenkova, Arbuzov, B. A., J. Obsc. Him., **39**, nr. 2, febr. 1969, p. 414–419.

INDUSTRIE ORGANICĂ. COLORANŢI. MEDICAMENTE

Obţinerea metanolului prin procedeul la presiune joasă I.C.I. Sînt prezentate avantajele procedeului I.C.I. de sinteză a metanolului la 50 at şi circa 270°C, în prezenţa catalizatorilor pe bază de cupru. Schema tehnologică cuprinde o instalaţie de gaz de sinteză (de preferinţă din benzină uşoară în care raportul C:H este favorabil), turbocompresoare, reactor, — care, datorită presiunii reduse, este de tip recipient cu pereţi calzi, — recuperator de căldură şi partea de separare-distilare. Se ating concentraţii de metanol de 2,5% în gaze reziduale — faţă de 0,15% la aceeaşi presiune pe catalizatorii uzuali Zn — Cr, la 375°C. Analiza economică indică pentru cazul folosirii benzinei uşoare ca materie primă, la o instalaţie de 136 t/zi, costuri de fabricaţie mai scăzute cu circa 30% şi investiţii mai reduse cu 440 000 $, iar la o instalaţie de 725 t/zi, costuri de fabricaţie mai reduse cu circa 12% şi investiţii mai scăzute cu 660 000 $. În cazul gazului natural ieftin, pentru primul tip de instalaţie costurile de fabricaţie sînt cu circa 40%, iar pentru al doilea cu circa 6% mai reduse, economiile de investiţie fiind asemănătoare cu cele indicate şi datorite, în special, micşorării instalaţiilor de compresoare şi a instalaţiilor de reformare.

O instalaţie industrială mare, reglată printr-un calculator electronic TRW 330 funcţionează satisfăcător de peste doi ani la Billingham.

Bolton, D. H., Chem. Ingr.-Tech., **41**, nr. 3, febr. 1969, p. 129–134.

Compoziţia impurităţilor care se formează la fabricarea clorurii de metilen tehnice. Printr-o tehnică complexă bazată pe cromatografie de gaze, se analizează următoarele fracţii obţinute în cursul fabricării industriale a clorurii de metilen: condensatul, reziduul de blază după distilarea clorurii de metil, clorura de metilen tehnică, reziduul de blază al distilării clorurii de metilen, cloroform tehnic, reziduul de blază distilării cloroformului. Pentru fiecare fracţie se dă conţinutul în derivaţi cloruraţi $C_1 - C_2$; probabil apar şi urme de derivaţi C_3. Se discută formarea fiecărei impurităţi decelate în raport cu mecanismul admis pentru sinteză.

Nikitenko, A. G., Martur, V. G., Dmitruha, V. S. şi Aizenstadt, M. H., Him. Promîsl., nr. 3, mart. 1969, p. 186–189.

Oxidarea fracţiunii $C_{17} - C_{21}$ a acizilor graşi sintetici. Fracţia $C_{17} - C_{21}$ a acizilor graşi sintetici (indice de aciditate 192, indice de carbonil 14, indice de hidroxid 151) este supusă oxidării cu aer, la 30 at şi 135°C, în mediu apos 4:1. În condiţii optime, la o durată de 6 ore şi cu un debit de aer de 5 l/min, gradul de oxidare este de 37,6%, conversia în acizi dicarbonici fiind de 17,7%, iar randamentul de 47,1%. Acizii carbonici obţinuţi au un indice de aciditate de 496. În mediu de acid acetic şi în aceleaşi condiţii, conversia variază între 28 şi 32%, iar randamentul între 39 şi 65,5%, funcţie de concentraţia acidului acetic şi de gradul de oxidare. Din fracţia de acizi dicarbonici, circa 60% din amestec constă din acizi $C_7 - C_{10}$. Se descriu şi încercări de obţinere a diolilor corespunzători prin reducere catalitică.

Proskuriakov, V. A., Babel, V. G. şi Afanasiev, I. D., J. Prikl. Him., **42**, nr. 2, febr. 1969, p. 406–410.

Sinteza metacrilamidei pe baza nitrilului acidului metacrilic. Se obţine metacrilamidă prin hidroliza controlată a metacrilonitrilului, în prezenţă de acid sulfuric şi hidrochinonă. Materia primă, de peste 99,2% puritate,

conține ca impurități acid cianhidric, izobutironitril, acetonitril și compuși carbonilici. La raport molar 1:1:1 între cei trei componenți, randamentul depășește 98% la 100°C, în circa 30 min timp de reacție. Concentrația optimă a acidului sulfuric este 84%.

Metacrilamida rezultată, după neutralizarea urmelor de acid, are 99,2—99,5% puritate.

Mehtiev, V. I., Dalin, M. A., Guiseinova, A. G. și Polceaev, R. A., Dokl. Akad. Nauk S.S.S.R., Ser. Him., **184**, nr. 5, febr. 1969, p. 1 161—1 164.

Studiul îmbătrînirii filmelor de rășini epoxi. Datorită acțiunii combinate a razelor ultraviolete și a oxigenului din aer, filmele de rășini epoxi suferă o „îmbătrînire" manifestată în majoritatea cazurilor prin pierderea strălucirii și degradării lor. Sub aspectul structurii, în timpul îmbătrînirii se produc ruperi de catenă și reticulări între macromolecule. Prin determinarea fracțiunii de gel insolubil format în timpul iradierii cu raze ultraviolete a unui polimer inițial complet solubil, se stabilește o metodă practică de determinare a îmbătrînirii. Se dau indicații pentru prevenirea producerii acestui fenomen.

Genskens, G., Chim. des Peintures, **32**, nr. 3, mart. 1969, p. 99—104.

Problemele ridicate de măsurarea aderenței prin smulgere. Măsurarea aderenței filmului de lac la suportul pe care este aplicat ridică probleme deosebite sub aspectul găsirii unei metode reproductibile și exacte.

Ținînd cont de starea suportului și condițiile de aplicare, autorul stabilește cîteva metode care urmăresc eliminarea principalilor factori perturbatori, ce duc la valori de peste 100 kg/cm^3.

Berger, W., Chim. des Peintures, **32**, nr. 3, mart. 1969, p. 105—109

PETROCHIMIE

Obținerea acetilenei în arc electric. Se dau principalele caracteristici ale procedeului Hüls de cracare a hidrocarburilor în arc electric: cuptoare putînd lucra la 7 200 V și 1200 A, fiecare cuptor producînd pînă la 850 kg/h acetilenă, gazele calde putînd fi folosite la producerea de etilenă (120 kg hidrocarburi cracate/1000 kWh), inclusiv deficiențele: disocierea totală, cu consum suplimentar de energie, problemele eliminării negrului de fum, caracterul specific al fiecărui cuptor pentru o materie primă dată. În paralel se descriu noile procedee cu plasmă (Hoechst, Knapsack, Hüls) în care se produce plasmă dintr-un gaz inert (hidrogen), injectîndu-se la temperatura de reacție hidrocarbura ce crachează în special la etilenă și propilenă. Procedeele Hoechst-Knapsack lucrează cu 2300—4000 A, sub tensiuni de 580—770 V, în timp ce procedeul Hüls lucrează la 8000 V și 1000 A. Se pot folosi hidrocarburi gazoase sau lichide, iar prin varierea temperaturii în gazul de cracare se poate varia în anumite limite raportul etilenă-acetilenă.

Gladisch, H., Chem. Ingr.-Tech., **41**, nr. 4, febr. 1969, p. 204—208

Începerea fabricării acetilenei din petrol brut în Italia. Procedeul patentat în 1927, pentru fabricarea acetilenei direct din petrol brut sau păcură prin adoptarea unui arzător scufundat, a fost aplicat pentru prima dată la o instalație industrială cu o capacitate de 30 t/zi care funcționează în Italia. Pe lîngă utilizarea petrolului brut ca atare, procedeul mai prezintă și următoarele avantaje:

— negrul de fum produs este consumat direct în procesul tehnologic, dispărînd în acest mod toate inconvenientele legate de stocarea și arderea lui;

— presiune de lucru redusă (circa 8 at), ceea ce favorizează separarea în mod economic a gazelor de cracare;

— recuperarea căldurii ca abur saturat de circa 10 at;

— flux tehnologic simplificat deoarece materia primă servește și ca agent de „călire" a gazelor cracate și drept combustibil.

Baur, K. G., Chem. Eng., **76**, nr. 3, 10 febr. 1969, p. 82—84.

Obținerea 4-metil-1-pentenei prin dimerizarea propenei. Monomer al unui polimer deosebit de interesant prin fotostabilitate și caracteristici termice, 4-metil-1-pentena se obține prin dimerizarea propenei. Se prezintă date în legătură cu un procedeu ce folosește drept catalizator 3% sodiu pe carbonat de potasiu. Procedeul decurge la 105—110 at și 160—170°C peste un strat fix de catalizator. Materia primă conține 99% propenă cu 1% propan și sub 5 p.p.m. metilacetilenă și alenă. Catalizatul lichid constă din 95—99% hexene și 2—5% polimeri; pînă la 75°C se separă o fracție ce conține 75—88% 4-metil-1-pentenă și 12—25% alte hexene. Se descrie influența unor factori ca: temperatură de reacție și viteza volumară a propenei asupra conversiei, selectivității, productivității și consumului de catalizator.

Pisman, I. I., Anșeles, V. R. și Dalin, M. A., Him. Promișl., nr. 3, mart. 1969, p. 181—184.

Chimismul și particularitățile fizico-chimice ale proceselor de oxidare microbiologică a hidrocarburilor din petrol. Procesul de obținere fermentativă al produselor cu valoarea nutritivă mare, mai ales proteine, din petrol este în faza unui studiu intens, imediat premergător sau chiar paralel cu încercările industriale.

În articol se dau caracteristicile generale ale procesului de sinteză microbiologică a proteinelor din hidrocarburi, mecanismul chimic al procesului de oxidare microbiologică implicat, precum și unele caracteristici fizico-chimice și topochimice ale sale. Complicațiile experimentale (procesul are loc în sisteme polifazice etc.), precum și implicațiile industrial-economice fac ca despre aceste caracteristici să fie publicate foarte puține date. Lucrarea are 241 referințe bibliografice.

Karban, V. I., Kucer, R. V. și Mironenko, N. I., Usp. Him., **38**, nr. 3, mart. 1969, p. 539—559.

SUBSTANȚE FITOFARMACEUTICE

Obținerea și proprietățile decaclorului. Bis(pentaclor-2,4-ciclopentadien-1-il), denumit și decaclor, posedă o înaltă activitate acaricidă, precum și o toxicitate redusă pentru animalele cu sînge cald (LD_{50} = 3160 mg/kg).

Este descrisă o metodă constînd în declorurarea simultană cu condensarea a două molecule de hexaclorciclopentadienă, în prezența clorurii cuproase, în proporție de 20%, la 16—18°Cl. Reacția decurge în mediu metanolic, din care se separă cu 75% randament decaclorul. Din reziduu, după recuperarea metanolului, clorura cuproasă se regenerează prin reducere cu sulfit de sodiu.

Volodkovici, S. D., Melnikov, N. N. și Scerbakova G. D., J. Prikl. Him., **42**, nr. 2, febr. 1969, p. 413—416.

CHIMIA ANALITICĂ

Determinarea acetaldehidei în etanol. Determinarea urmelor de acetaldehidă în etanol se poate efectua cu cea mai mare precizie pe cale spectrofotometrică, folosind drept reactiv pentru identificare *p*-rozanilina, decolorată în prealabil cu acid clorhidric și diclorsulfitmercurat. Sensibilitatea foarte ridicată a reacției de culoare permite determinarea impurităților de CH_3CHO de ordinul 1 p.p.m. Precizia și rapiditatea metodei o fac indicată pentru controlul curent al producției de alcool etilic.

Konečna, A. și Dokladalova, J., Chem. Prûmysl, **19(44)**, nr. 3, mart. 1969, p. 113—117.

Analiza prin cromatografia de gaze a amestecurilor complexe de compuși monocarbonilici. I. Aldehide *n*-alifatice și metilcetone. Se descrie separarea seriilor omologe de aldehide alifatice și metilcetone cu C_2—C_{11}, pe coloana cu 10% Apiezan M, dinonilftalat și polietilenglicoladipat pe Celite, la 50 și 125°C, și ββ′-oxidipropionitril la 50°C. Se dă relația liniară între valoarea indicelui de retenție și numărul de atomi de carbon, precum și valoarea indicelui și temperaturile de fierbere, pentru fiecare din fazele staționare menționate.

Condițiile optime sînt realizate cu două coloane, prima cu ββ′-dioxipropionitril, la 50°C, și a doua cu Apiezan M, la 125°C.

Golovian, R. V. și Uraleț, V. P., J. Analit. Him., **24**, nr. 3, mart. 1969, p. 449—453.

REVISTA DE CHIMIE, organ al Ministerului Industriei Chimice și al Consiliului Național al Inginerilor și Tehnicienilor din Republica Socialistă România (C.N.I.T.). Revista este editată de Centrul de documentare al industriei chimice și petroliere. Redacția: București, Bd. N. Bălcescu nr. 16, Sectorul I, telefon 16.78.78. Abonamentele pentru biblioteci, cabinetele tehnice, individuale se pot achita în numerar sau în contul nostru de virament: Centrul de documentare al industriei chimice și petroliere, telefon 14.72.10/176, Bd. N. Bălcescu nr. 16, cont 640—301—13, Banca Națională a Republicii Socialiste România Filiala Sector I, București. Tarif pentru întreprinderi: lei 160 anual. Tarif pentru abonamentele individuale: lei 30 anual. Prețul unui exemplar: lei 8. Taxele poștale plătite în numerar conform aprobării D.G.P. nr. 10/50/1968.

Tiparul executat la Întreprinderea poligrafică « ARTA GRAFICĂ », Calea Șerban Vodă nr. 133—135, București

Index 43405

PEINTURES ET VERNIS:

nitroémaux, émaux à base de résines alkydes, peintures à l'huile, nitroémaux et vernis polyestériques pour meubles, émaux à séchage en four, fonds hydrosolubles, peintures pour la construction immobilière (intérieurs et extérieurs).

EXPORTE:

CHIMIMPORT
BUCUREȘTI

10, Bd. Republicii Bucarest – Roumanie Boîte postale: 525 Telex: 184 et 185
Téléphone: 16-06-36

Adresse télégraphique; CHIMIMPORT – Bucarest

TEMATICA

REVISTEI DE CHIMIE

Servind ştiinţa şi tehnica mondială şi naţională, Revista de Chimie are drept scop să sprijine, prin materialele pe care le va publica şi prin problemele care se vor discuta, realizarea în cele mai bune condiţii ale sarcinilor trasate industriei chimice prin hotărîrile Congresului al IX-lea al P.C.R.

Tematica Revistei de Chimie este profilată să cuprindă probleme care interesează producţia, cercetarea, proiectarea, protecţia muncii, controlul fabricaţiei, calitatea producţiei, informarea şi perfecţionarea cadrelor.

I. **În cadrul problemelor de cercetare fundamentală** (teoretică şi experimentală) se va acorda prioritate publicării articolelor care se referă la cunoaşterea şi dezvoltarea bazei teoretice a proceselor fundamentale şi a operaţiilor de bază care privesc tehnologiile moderne sau care pot perfecţiona tehnologiile curente din industria noastră chimică, ca, de exemplu: teoria proceselor catalitice, bazele teoretice ale principalelor procese fundamentale de prelucrare a hidrocarburilor saturate, nesaturate şi aromatice (oxidarea hidrocarburilor, dehidrogenarea, cracarea şi piroliza, valorificarea, alchilarea, polimerizarea), a gazelor industriale, a elementelor rare şi disperse; teoria proceselor fotochimice şi electrochimice care sînt aplicate în industria chimică; teoria operaţiilor de prelucrare a mineralelor şi a minereurilor sau de finisare a produselor (granulare atomizare, rafinarea metalelor neferoase); principii teoretice ale automatizării şi optimizării; mecanisme ale unor procese referitoare la sinteza organică de bază sau la sinteza fină; cercetări fundamentale asupra analizei spectrale şi cromatografiei; criterii structurale şi chimice pentru aprecierea activităţii şi selectivităţii catalizatorilor solizi; teoria aductării şi a schimbului de ioni, intensificarea proceselor tehnologice.

Se va acorda atenţie deosebită problemelor care se referă la intensificarea producţiei.

II. **În cadrul problemelor de tehnologie chimică şi proiectare,** revista va publica îndeosebi articole de cercetare originală sau de sinteză din literatura actuală, care vor trata problemele:

a. *Valorificarea superioară complexă a materiilor prime naturale şi industriale*, de exemplu:

— valorificarea sărurilor de potasiu, minereurilor de sulf şi de mangan din zăcămintele indigene;

— valorificarea prafurilor volatile din industria metalelor neferoase; a cenuşilor de pirită; gazelor reziduale cu conţinut redus de bioxid de sulf; a acidului clorhidric rezidual de la clorurările organice; a fosfogipsului rezidual; a deşeurilor de la fabricile de sodă; a acidului paraclorbenzensulfonic;

— studii referitoare la valorificarea complexă şi economică a zăcămintelor de metale neferoase din Republica Socialistă România;

— valorificarea superioară a hidrocarburilor (procesele de prelucrare a hidrocarburilor şi, în special procesele moderne pe baza cărora s-au construit sau se vor construi instalaţii industriale în ţara noastră sau sînt în curs de cercetare);

— tendinţe mondiale în dezvoltarea tehnologiilor din industria chimică.

b. *Tehnologii noi sau perfecţionate*, de exemplu:

— tehnologii moderne în industria îngrăşămintelor azotoase şi complexe; a superfosfatului granulat, cît şi problema îngrăşămintelor concentrate; probleme noi în tehnologia fabricării acidului sulfuric;

— probleme tehnologice referitoare la creşterea productivităţii în industria clorosodică;

— tehnologia fabricării aluminei şi a aluminiului din bauxite sau din alte materii prime indigene.

— topirea în amestec a concentratelor plumboase şi zincoase în cuptor cu cuvă şi în suspensie şi a concentratelor cuproase;

— cercetări tehnologice în laborator sau pilot asupra chimizării hidrocarburilor; clorurarea metanului; amonoliza propenei; sinteze pe bază de oxid de etenă; hidroliza acrilonitrilului;

— procedee noi de fabricare a clorurii de vinil (în strat fluidizat) a insectofungicidelor; a biostimulatorilor şi, în general, a produselor chimice pentru sectorul agricol;

— tehnologii de fabricare a catalizatorilor solizi, noi tipuri de catalizatori de înaltă productivitate, cît şi procese catalitice importante;

— procedee şi tehnologii noi pentru fabricarea detergenţilor biodegradabili.

c. O atenţie deosebită se va acorda articolelor care se referă la *probleme de proiectare, aparatură chimică, utilaje moderne de mare productivitate, automatizare*, de exemplu:

— probleme actuale în proiectarea uzinelor de metalurgie neferoasă; aspecte ale legăturilor dintre proiectare şi cercetare, utilaje industriale moderne (site vibratoare, transportoare mecanice, turbocompresoare de înaltă presiune, răcitoare de mare capacitate);

— automatizarea şi dirijarea proceselor de fabricare; optimul de echipare cu AMC a instalaţiilor chimice; automatizarea în industria sodei.

d. *Cercetări şi mijloace referitoare la combaterea coroziunii* în industria chimică în diferite medii; materiale de protecţie anticorosivă, inhibitori de coroziune, tehnologii pentru aplicarea metodelor de combatere a coroziunii.

e. *Problema apelor reziduale şi a purificării apelor industriale* va constitui, de asemenea, o preocupare a revistei.

f. *Prezentarea* cititorilor revistei *a combinatelor chimice noi*, cît şi unor secţii noi, va fi continuată şi în anul 1969.

III. **În cadrul problemelor referitoare la organizarea ştiinţifică a producţiei,** revista va publica articole care se referă la măsuri tehnico-organizatorice concrete, la reducerea consumurilor specifice, introducerea utilajelor de mare intensitate, eficienţa economică a diverselor tehnologii.

IV. **Calitatea produselor şi lărgirea sortimentelor** va fi dezbătută în mai multe articole, de exemplu:

— materia primă şi calitatea negrului de fum; noi standarde, metode analitice noi pentru aprecierea purităţii produselor; problema calităţii şi proprietăţilor de utilizare a coloranţilor; a produselor ajutătoare pentru industria textilă, pielărie, cauciuc; calitatea produselor de larg consum.

V. **Problemele de protecţia muncii** sînt deosebit de importante şi revista va acorda toată atenţia articolelor referitoare la purificarea atmosferei; la captarea pulberilor; eliminarea gazelor nocive; dispozitive şi metode de protecţie a sănătăţii muncitorilor.

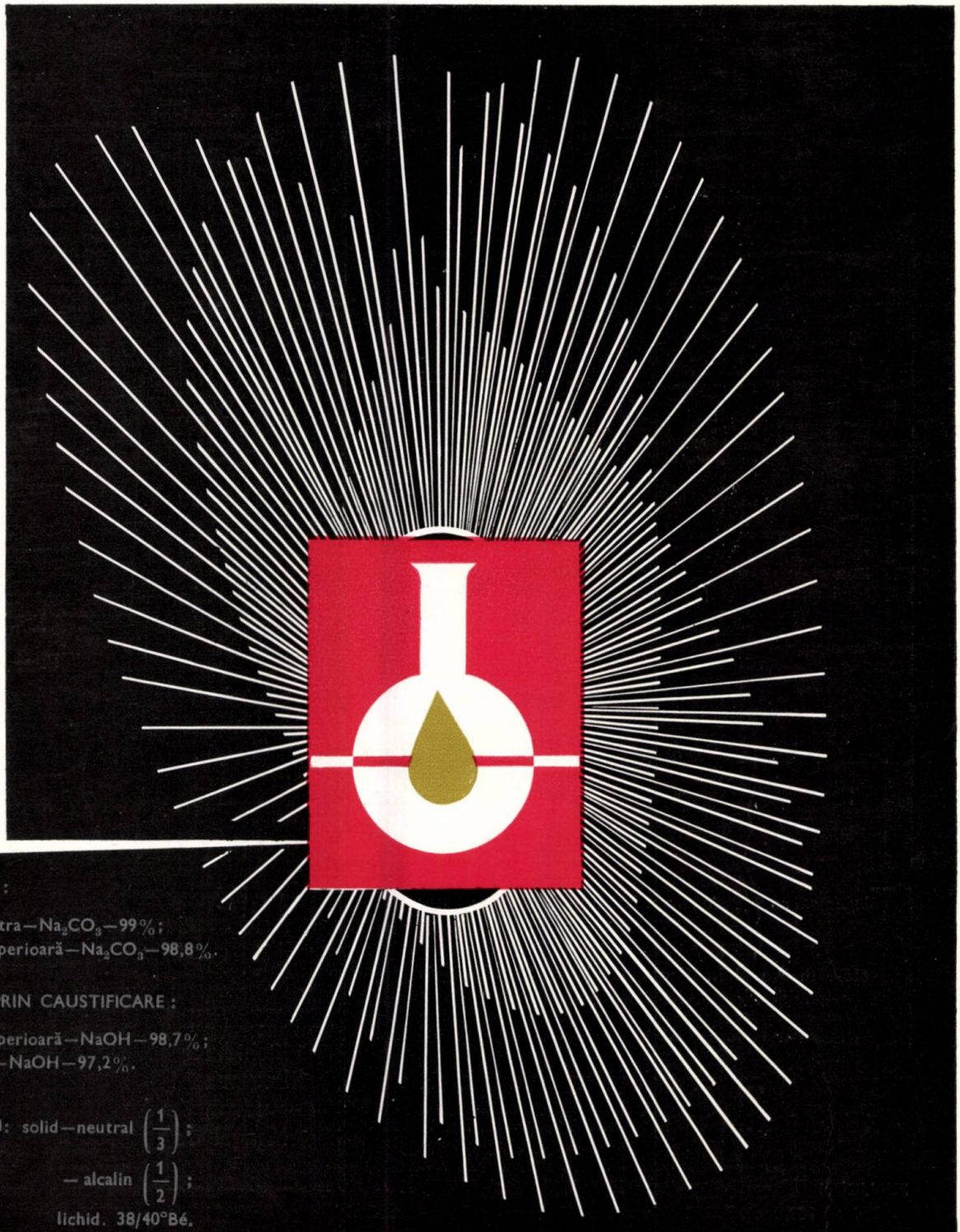
Articolele, studiile, notele care se vor prezenta spre publicare Revistei de Chimie trebuie să conţină elemente de tehnică nouă, să privească aspectele economice din toate punctele de vedere, să constituie un factor de progres şi de dezvoltare a ştiinţei şi tehnicii chimice din Republica Socialistă România.

ORSZÁGOS MŰSZAKI INFORMÁCIÓS KÖZPONT ÉS KÖNYVTÁR 1863

Uzina de produse sodice

GOVORA

Produce și livrează:



SODĂ CALCINATĂ:

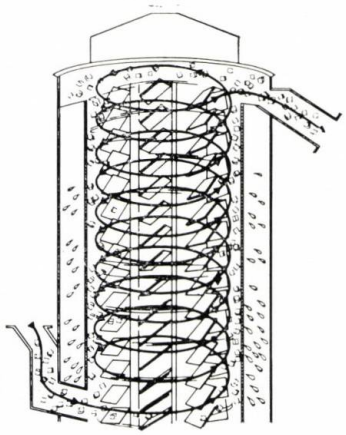
— calitate extra — Na_2CO_3 — 99%;
— calitate superioară — Na_2CO_3 — 98,8%.

SODĂ CAUSTICĂ PRIN CAUSTIFICARE:

— calitate superioară — NaOH — 98,7%;
— calitatea I — NaOH — 97,2%.

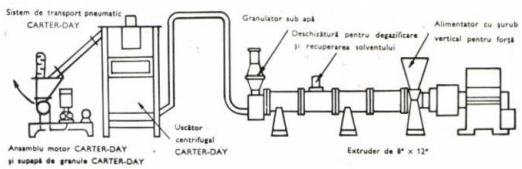
SILICAT DE SODIU: solid — neutral $\left(\frac{1}{3}\right)$;
— alcalin $\left(\frac{1}{2}\right)$;
lichid. 38/40°Bé.

USCĂTORUL SPIN—AWAY DESHIDRATEAZĂ REZIDUURILE DE RĂȘINI FĂRĂ CĂLDURĂ AUXILIARĂ



Un sistem foarte eficient, în flux continuu. Acțiunea centrifugă pozitivă a uscătorului „Spin-Away" economisește spațiul, timpul și banii. Deshidratarea este realizată de un singur organ mobil: un rotor situat în centrul uscătorului. Reziduurile granulelor intră la baza uscătorului; ansamblul rotorului evacuează apă, în timp ce granulele sînt ridicate spre partea de sus a uscătorului, unde sînt descărcate. Se pot procura trei modele cu o capacitate de uscare de 4 000—8 000 sau 12 000 lb. (1 lb. = 0,453 kg) de granule pe oră.

Flux tipic pentru prelucrarea polipropilenei, polietilenei de înaltă și joasă densitate și altor polimeri.



Informații complete la cerere. Scrieți-ne imediat pe adresa:

HART-CARTER INTERNATIONAL INC.

Cable Address: CAMACO

655-19th Ave, N.E., Minneapolis, Minn. 55 418, U.S.A.

HC

HART·CARTER®

PUBLICOM

FABRICA DE PRODUSE CHIMICE „SOLVENTUL"

TIMIȘOARA IV

Splaiul N. Titulescu 31

Telef. 11851 11852 11853

Produce:

FTALAȚI:

- Ftalat de butil
- Ftalat de heptil
- Ftalat de octil
- Ftalat de diizooctil
- Ftalat de nonil
- Ftalat de heptil-nonil
- Ftalat de heptil-octil-nonil
- Ftalat de decil
- Ftalat de decil-undecil

PLASTIFIANȚI SEBACAȚI:

- Sebacat de butil
- Sebacat de octil

ADIPAȚI:

- Adipat de octil
- Adipat de decil-undecil

PLASTIFIANȚI EPOXIDAȚI

- Ulei de floarea soarelui epoxidat

SOLVENȚI:

- Acetat de metil
- Acetat de etil
- Acetat de butil
- Solvenți din distilarea lemnului

ACIZI:

- Acid acetic glacial
- Acid acetic tehnic
- Acid lactic tehnic

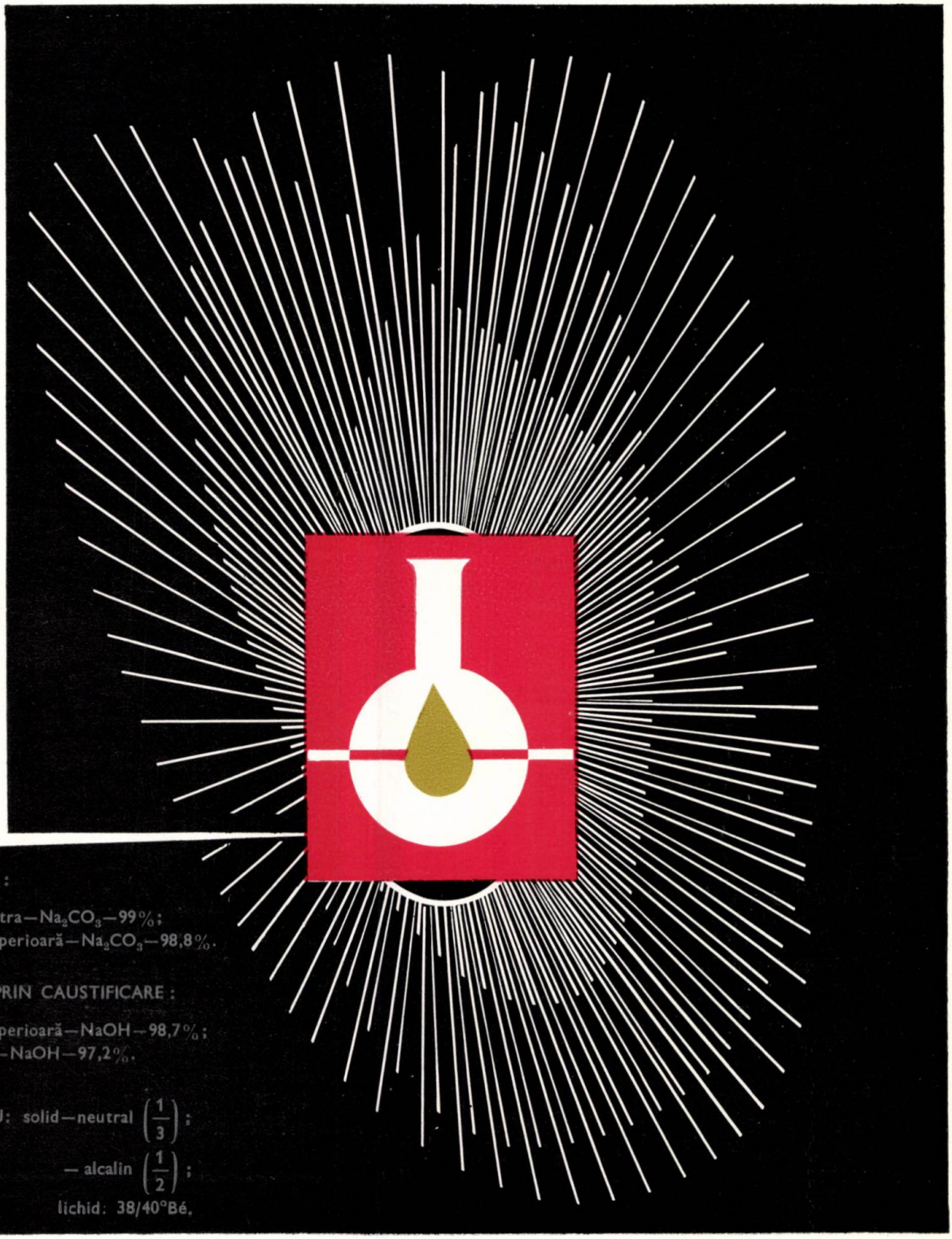
DIVERSE PRODUSE:

- Lichid antigel tip A și B
- Spumantol
- Gudron de fag
- Mangal de retortă

Uzina de produse sodice

GOVORA

Produce și livrează:



SODĂ CALCINATĂ:

— calitate extra — Na_2CO_3 — 99%;
— calitate superioară — Na_2CO_3 — 98,8%.

SODĂ CAUSTICĂ PRIN CAUSTIFICARE:

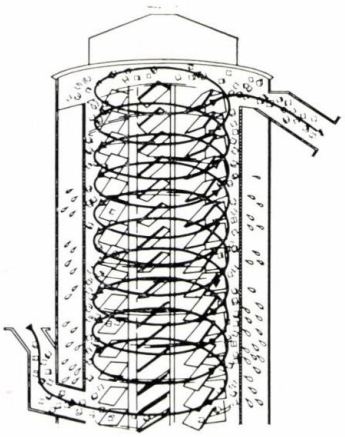
— calitate superioară — NaOH — 98,7%;
— calitatea I — NaOH — 97,2%.

SILICAT DE SODIU: solid — neutral $\left(\frac{1}{3}\right)$;

— alcalin $\left(\frac{1}{2}\right)$;

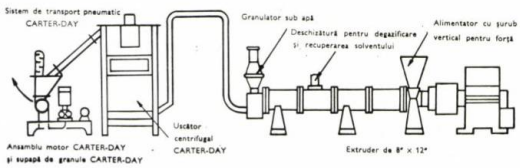
lichid: 38/40°Bé.

USCĂTORUL SPIN—AWAY DESHIDRATEAZĂ REZIDUURILE DE RĂȘINI FĂRĂ CĂLDURĂ AUXILIARĂ



Un sistem foarte eficient, în flux continuu. Acțiunea centrifugă pozitivă a uscătorului „Spin-Away" economisește spațiul, timpul și banii. Deshidratarea este realizată de un singur organ mobil: un rotor situat în centrul uscătorului. Reziduurile granulelor intră la baza uscătorului; ansamblul rotorului evacuează apă, în timp ce granulele sînt ridicate spre partea de sus a uscătorului, unde sînt descărcate. Se pot procura trei modele cu o capacitate de uscare de 4 000—8 000 sau 12 000 lb. (1 lb. = 0,453 kg) de granule pe oră.

Flux tipic pentru prelucrarea polipropilenei, polietilenei de înaltă și joasă densitate și altor polimeri.



Informații complete la cerere. Scrieți-ne imediat pe adresa:

HART-CARTER INTERNATIONAL INC.

Cable Address: CAMACO

655-19th Ave, N.E., Minneapolis, Minn. 55 418, U.S.A.

HART·CARTER®

PUBLICOM

FABRICA DE PRODUSE CHIMICE „SOLVENTUL"

TIMIȘOARA IV

Splaiul N. Titulescu 31

Telef. 11851 11852 11853

Produce:

FTALAȚI:

- Ftalat de butil
- Ftalat de heptil
- Ftalat de octil
- Ftalat de diizooctil
- Ftalat de nonil
- Ftalat de heptil-nonil
- Ftalat de heptil-octil-nonil
- Ftalat de decil
- Ftalat de decil-undecil

PLASTIFIANȚI SEBACAȚI:

- Sebacat de butil
- Sebacat de octil

ADIPAȚI:

- Adipat de octil
- Adipat de decil-undecil

PLASTIFIANȚI EPOXIDAȚI

- Ulei de floarea soarelui epoxidat

SOLVENȚI:

- Acetat de metil
- Acetat de etil
- Acetat de butil
- Solvenți din distilarea lemnului

ACIZI:

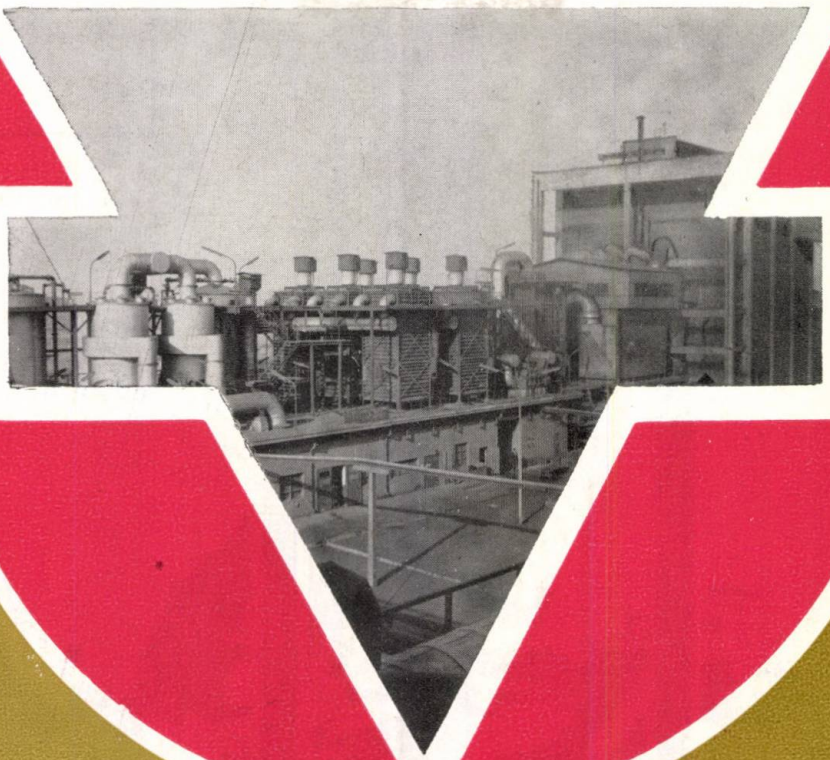
- Acid acetic glacial
- Acid acetic tehnic
- Acid lactic tehnic

DIVERSE PRODUSE:

- Lichid antigel tip A și B
- Spumantol
- Gudron de fag
- Mangal de retortă

NAVODARI

UZINA DE SUPERFOSFAȚI ȘI ACID SULFURIC



Produce:

PENTRU AGRICULTURĂ

- Superfosfat pulbere
- Superfosfat granulat

PENTRU INDUSTRIE

- Acid sulfuric tehnic
- Acid sulfuric fumans (Oleum 20%)
- Acid sulfuric reactiv
- Nămol selenios
- Cenuși de pirită cuprifere
- Cenuși de pirită cu 52% Fe
- Acid fluosilicic
- Fluorură de sodiu
- Fluorură de aluminiu
- Tehnică
- Bioxid de siliciu coloidal
- Utilaj chimic

MARCA DEPUSĂ

USAS NAVODARI

GERMED

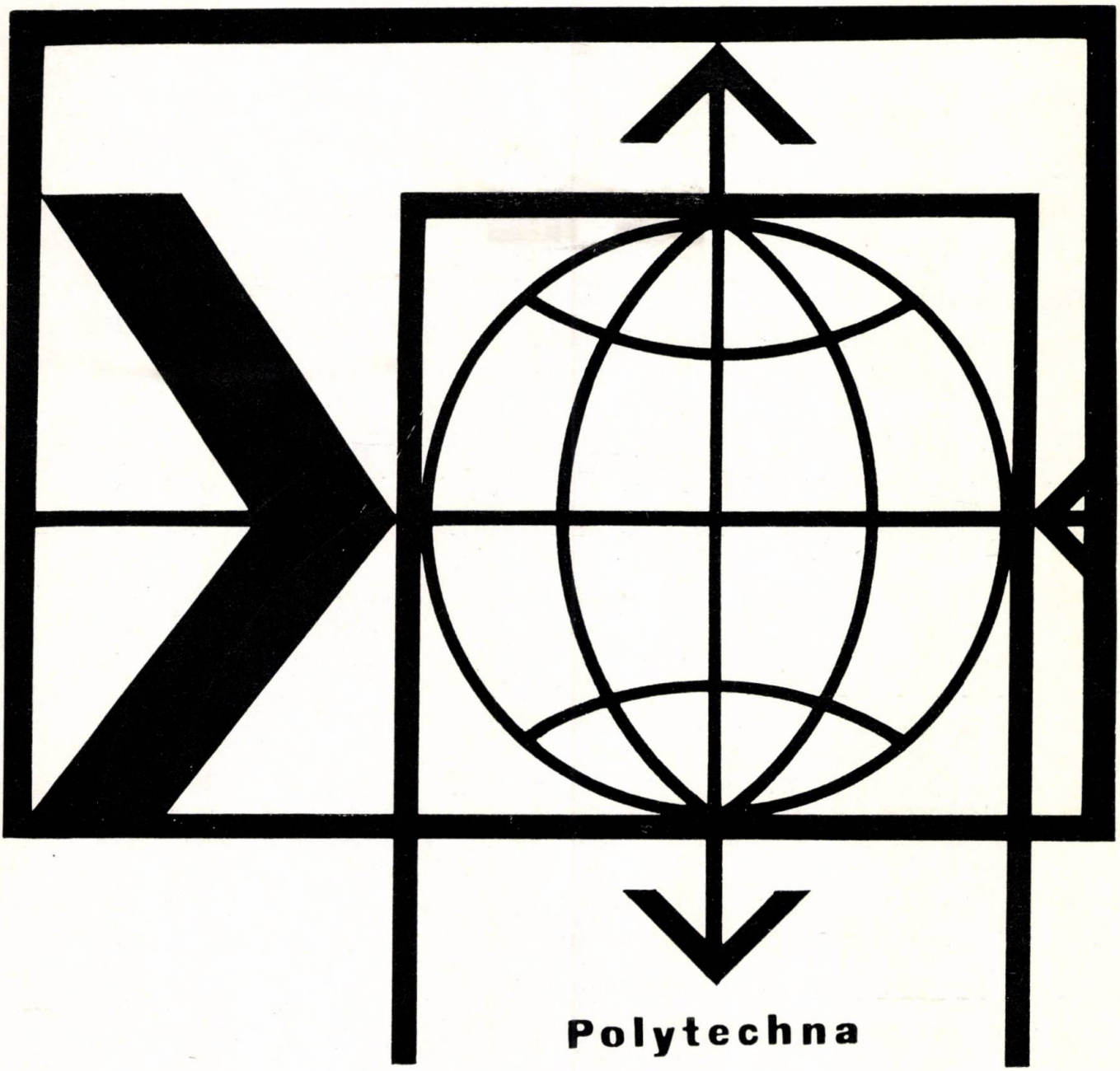
Produsele farmaceutice veterinare sînt controlate de stat, experimentate clinic și se bucură de încredere pretutindeni

INDUSTRIA FARMACEUTICĂ A REPUBLICII DEMOCRATE GERMANE

Prepararea medicamentelor de o calitate excepțională cu o mare eficacitate, constituie un aport de seamă în slujba asigurării securității sănătății oamenilor și îngrijirii medico – veterinare a animalelor.

Exportator:

DEUTSCHE PHARMAZIE EXPORT- UND ÎMPORTGESELLSCHAFT MBH
Membră a Uniunii Mărcilor depuse pentru produse farmaceutice și chimice e. V.
D.D.R. 1199 Berlin Glienicker Weg 125/127
Republica Democrată Germană



VĂ POATE AJUTA LA REZOLVAREA PROBLEMELOR CARE V-AU RĂPIT PREȚIOSUL DVS. TIMP

Specialiștii noștri cu o experiență bogată sînt gata să vă împărtășească rezultatele lor pentru rezolvarea problemelor dumneavoastră legate de investiții

CUNOȘTINȚE COMPLETE DE SPECIALITATE, EXPERIENȚĂ ÎNDELUNGATĂ, REZOLVARE PROMPTĂ

POLYTECHNA,

Václavskó námesti, 8, Praha 1, Cehoslovacia

Din 40 tone apă de mare poate fi extrasă o tonă de sare

Pretutindeni pe glob crește consumul de sare. Cresc pretențiile în ceea ce privește gradul de puritate deoarece sarea de bucătărie este întrebuințată în tot mai mare măsură și de alte ramuri industriale (de exemplu la electroliza clorurii de potasiu). In perspectivă, aceste exigente vor putea fi satisfăcute numai cu ajutorul unor instalații moderne pentru rafinarea sării de bucătărie. Asemenea instalații sînt construite de către MESSO. Messo construiește de asemenea instalații în care se prelucrează nu numai apa de mare ci și soluții concentrate de sare brută și sare gemă, precum și instalații pentru recuperarea apei evaporate în formă de apă dulce.

Specialiştii firmei STANDARD-MESSO contribuie prin acordarea de ajutor tehnic, la soluţionarea problemelor specifice în toate ţările lumii

Grupuri operative de lucru proiectează calculează, construiesc, livrează și pun în funcțiune instalații pentru procese termice sub vid

STANDARD-MESSO DUISBURG
GESELLSCHAFT FÜR CHEMIETECHNIK M.B.H.&CO.
41 Duisburg/RFG · Düsseldorfer Straße 29 · Tel.: 2 49 06
Telex: 0855 632 · Telegramme: Standardmesso

Cernelurile tipografice trebuie să prezinte o aderenţă perfectă. Chiar în stare umedă şi la solicitări mai mari. Nu se admit decolorări. Toate aceste calităţi se obţin prin adăugarea răşinii L-6 în cernelurile tipografice.

L-6 este o răşină cetonică (metilciclohexan-ciclohexanon-formaldehidă de înaltă viscozitate). Această răşină se întrebuinţează, în special, la fabricarea cernelurilor tipografice cu uscare rapidă, rezistente la ştergere şi cu un colorit strălucitor.

Alte avantaje: Pigmentare pronunţată, dispersare fină, economicitate deosebită, posibilităţi de raţionalizare a procesului de formare a matriţelor, (adîncime mică de gravare la tipar adînc).
L-6 se întrebuinţează şi la fabricarea de cerneluri pentru tipar înalt şi offset, caracterizate printr-un colorit strălucitor. Pot fi folosite la toate tipurile de maşini. Pentru diferite domenii de aplicare livrăm tipuri variate de răşini-L cu caracteristici corespunzătoare.

Reprezentant: Chimimport, BUCUREŞTI, Bd. Republicii 10 Telex: 185 Telefon: 16.06.36

Expozant la tîrgul de la Leipzig în martie şi septembrie — standul tehnic.

VEB Leuna-Werke „Walter Ulbricht"
— 422 Leuna 3

REPUBLICA DEMOCRATĂ GERMANĂ

LEUNA

KUPON. Se va decupa şi expedia .....
Vă informăm amănunţit asupra răşinii noastre L-6
Firma .....
Secţia .....
Numele .....
Localitatea .....
Strada .....
Către VEB Leuna-Werke „Walter Ulbricht" 11/69
— 422 Leuna 3, Republica Democrată Germană.

PUBLICOM

Uscare prin pulverizare

Substanțe rășinoase sintetice

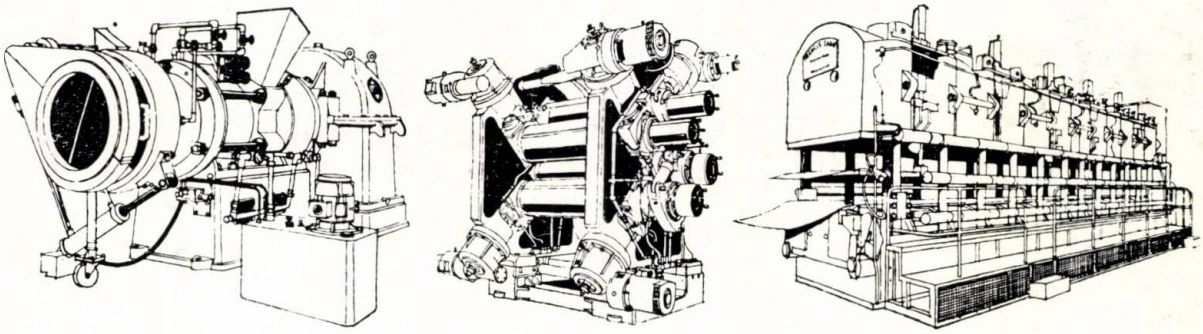
NIRO ATOMIZER

Niro Atomizer Ltd. . Copenhaga . Gladsaxevej 305 . DK-2860 Soeborg . Danemarca . Telef.: (01) 691011 . Telegr.: Atomniro . Telex: 5603

SHAW

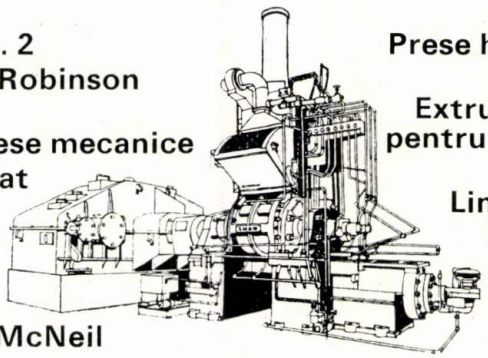
Mobilizați forța Shaw în serviciul dvs.

Indelungata noastră experiență în domeniul proiectării și fabricării utilajului folosit de industria cauciucului și maselor plastice ne permite să întreprindem construcția de uzine întregi, inclusiv instalarea și darea lor în exploatare.
Aceste ample servicii "Francis Shaw" sînt oferite în orice parte a lumii



GAMA DE MAȘINI "SHAW" STANDARDIZATE—CUPRINDE:

Malaxorul Shaw Mk. 2
Mori și Calandre Shaw-Robinson
Prese pentru conducte și pentru piese mecanice
Mașina automată de ambalat în saci Bag-O-Matic Shaw McNeil
Roto-vulcanizatoarea Shaw-Boston
Roto-mulatoarea Shaw-McNeil



Prese hidraulice și cu bandă Francis Shaw
Extrudere Francis Shaw pentru cauciuc cu regim greu de lucru
Linii complete de producție Francis Shaw

DEPARTAMENTUL NOSTRU SPECIAL DE PROIECTARE este la dispoziția clienților pentru coordonarea proiectelor integrate cuprinzînd mașini ale grupului de firma Francis Shaw cu echipamentul aferent de manipularea materialelor. Tehnologie avansată folosind comenzi electronice și garanții de randament pot fi oferite pentru produse specifice.

PUBLICOM

Francis Shaw

Ingineri ai Industriei cauciucului și materialelor plastice

Orice cereri de informații se vor adresa la:
FRANCIS SHAW and COMPANY LIMITED
Group Sales Office: Manchester, Anglia.
Telegrame: Calender Manchester. Telefon: 061-223 1313
Birouri la Londra, Birmingham și în Canada.
Agenți și deținători de licențe de fabricare în toate părțile lumii.

P.9020

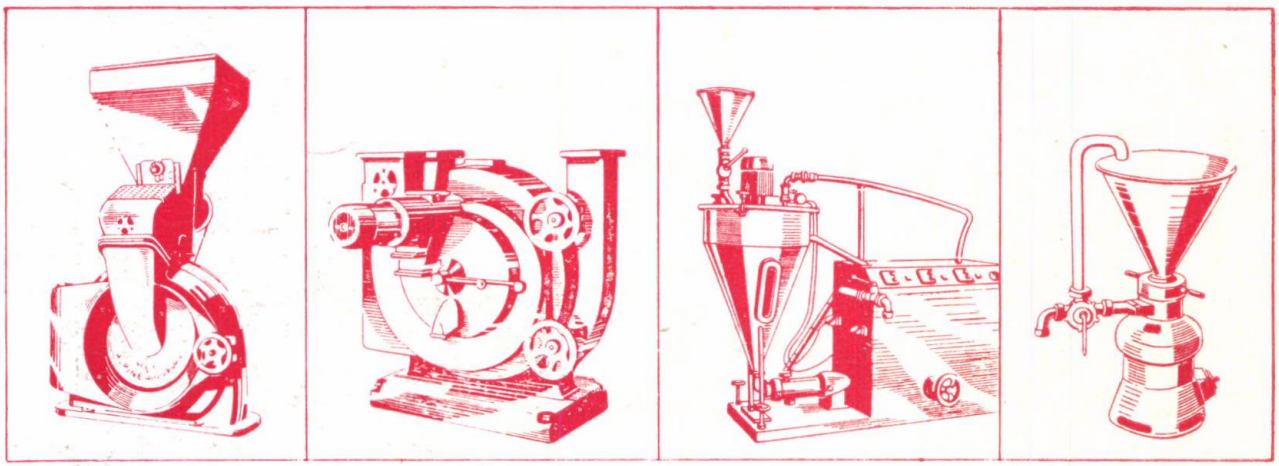
Specialiștii

din domeniile concasare uscată și umedă, sortare pneumatică

omogenizare, emulgare, dezaerare în vid

devin colaboratorii dumneavoastră, vă stau la dispoziție cu proiecte și informații, vă ajută să sporiți producția și la nevoie, să îmbunătățiți calitatea produselor dumneavoastră. Ei vă pot da lămuriri în toate domeniile tehnicii de concasare, sortare și dezaerare.

Livrăm cele mai eficace mașini și instalații. Inginerii noștri tehnologi lucrează permanent în țara dumneavoastră.
La cerere, vă putem vizita personal la întreprinderea dumneavoastră.



Din programul construcției de mașini al firmei ALPINE, pentru laboratoare și întreprinderi de producție

CONCASARE USCATĂ — mori de fărămițare fină și extrafină, cu și fără dispozitiv de site, mori cu sortare, mori cu ciocane, mori cu discuri, mori cu bile, dispozitive de șarjare și dozare etc.
SORTARE PNEUMATICĂ — separarea de materiale fine și în formă de pulbere: sortatoare pneumatice elicoidale (gama de separare 3—90 microni), separator gravitațional (35—220 microni), separatoare tip ZZ (0,1—10 mm). Proiectare și producere de instalații complete pentru măcinare și sortare, inclusiv dispozitive auxiliare.

APARATE DE LABORATOR, *Domenii de aplicare:* Chimicale, produse chimice și tehnice, coloranți, pigmenți minerali, materiale fibroase, îngrășăminte, produse farmaceutice și cosmetice, alimente etc.

Din programul construcției de mașini al firmei FRYMA pentru laboratoare și întreprinderi de producție

CONCASARE UMEDĂ cu mori cu discuri din corindon și mori coloidale dințate pentru un grad de finețe de 1 μ, mori cu discuri găurite pentru preconcasare, plămădire și granulare. Omogenizatoare, instalații de dezaerare pentru asigurarea aerisirii complete a produselor. Instalații tehnologice care încălzesc într-o unitate de agregate, omogenizează fin, macină, dispersează și răcesc produsul, atît în vid cît și la presiune atmosferică. La toate mașinile, valorile care au fost o dată reglate, pot fi reproduse.

DOMENII DE APLICARE: detergenți, clorură de cianură, vopsele și lacuri, unsori, emulsii de bitum, pastă de cretare, ceară de poleit, unguenți, creme etc.

ALPINE AG

Spezialmaschinenfabrik
D-89 Augsburg 2, Postfach 629
REPUBLICA FEDERALĂ A GERMANIEI

FRYMA AG

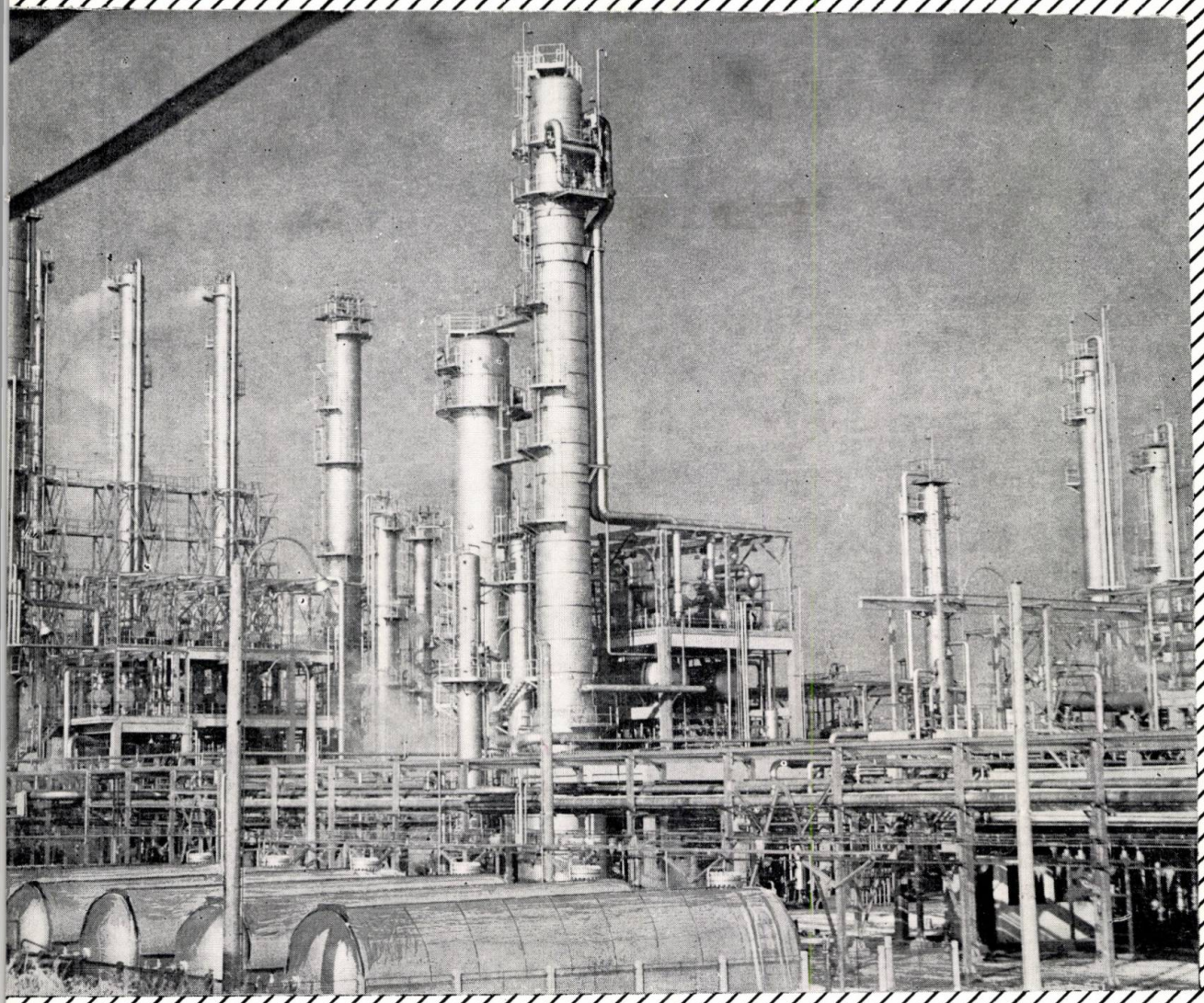
Zerkleinerungstechnik
CH-4310 Rheinfelden/Postfach 147
Elveția

Delegatul nostru permanent în România: Ing. Dipl. Werner Schmitz, Hotelul Lido, camera 615, București

Publicom

INDUSTRIALEXPORT

STAATSUNTERNEHMEN FÜR AUßENHANDEL—BUKAREST-RUMÄNIEN



etet und liefert auf Bestellung KOMPLETTE CHEMIEANLAGEN
r die Industrie der organischen und anorganischen Chemie und
e Nichteisenmetallurgie, nach eigenen Entwürfen oder im Zusam-
enwirken mit Firmen, die über entsprechende Lizenzen verfügen.
as Liefer-und Serviceprogramm des Aussenhandelsunternehmens

NDUSTRIALEXPORT für Chemieanlagen umfasst:

- Forschungsarbeiten und Standortstudien
- Entwicklung und know-how
- Technischen Beistand bei der Montage und Inbetriebsetzung, sowie Ausbildung des Bedienungspersonals in gleichspartigen Betrieben in Rumänien
- Notwendige Anlagen, Ausrüstungen, Maschinen und Apparate für die Erstellung und Inbetriebsetzung der Anlagen auf dem Niveau der garantierten Parameter.

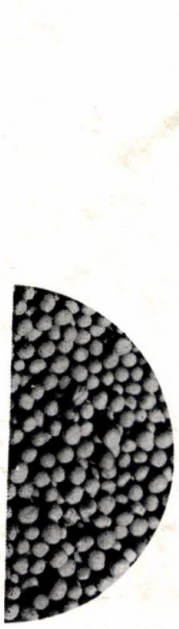
Eine Anschrifft, die aus Ihrem Adressbuch nicht fehlen darf:

„INDUSTRIALEXPORT"

BUCHAREST — ROMANIA

INDUSTRIALEXPORT Gabriel Péri, 2 București — RUMÄNIEN
Telefon: International: 116 Telex: 214 Telegramme: INDEXPORT

COMBINATUL de îngrăşăminte chimice TURNU MAGURELE

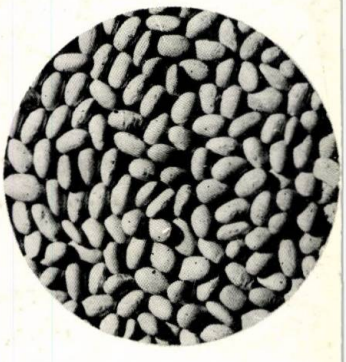


PRODUCE
UREE GRANULATĂ

- Conţinut în azot de 46% şi conţinut în biuret de max. 1%
- Ureea granulată se livrează în saci de polietilenă de 50 kg

COMBINATUL
VA LIVRA TREI TIPURI
DE ÎNGRĂŞĂMINTE
COMPUSE GRANULATE:

- Tipul I:
16-48-0 (16% N;
48% P_2O_5; 0% K_2O)
- Tipul II:
23-23-0 (23% N;
23% P_2O_5; 0% K_2O)
- Tipul III:
13-26-13 (13% N;
26% P_2O_5; 13% K_2O)



ÎNGRĂŞĂMINTELE
COMPLEXE GRANULATE
SE LIVREAZĂ ÎN SACI DE HÎRTIE
CU UN CONŢINUT DE 50 kg.

ACID
SULFURIC TEHNIC
cu concetraţia 95,5—98,5%
ÎNGRĂŞĂMINTE AGRICOLE
COMPUSE
GRANULAŢIE N.P.K.

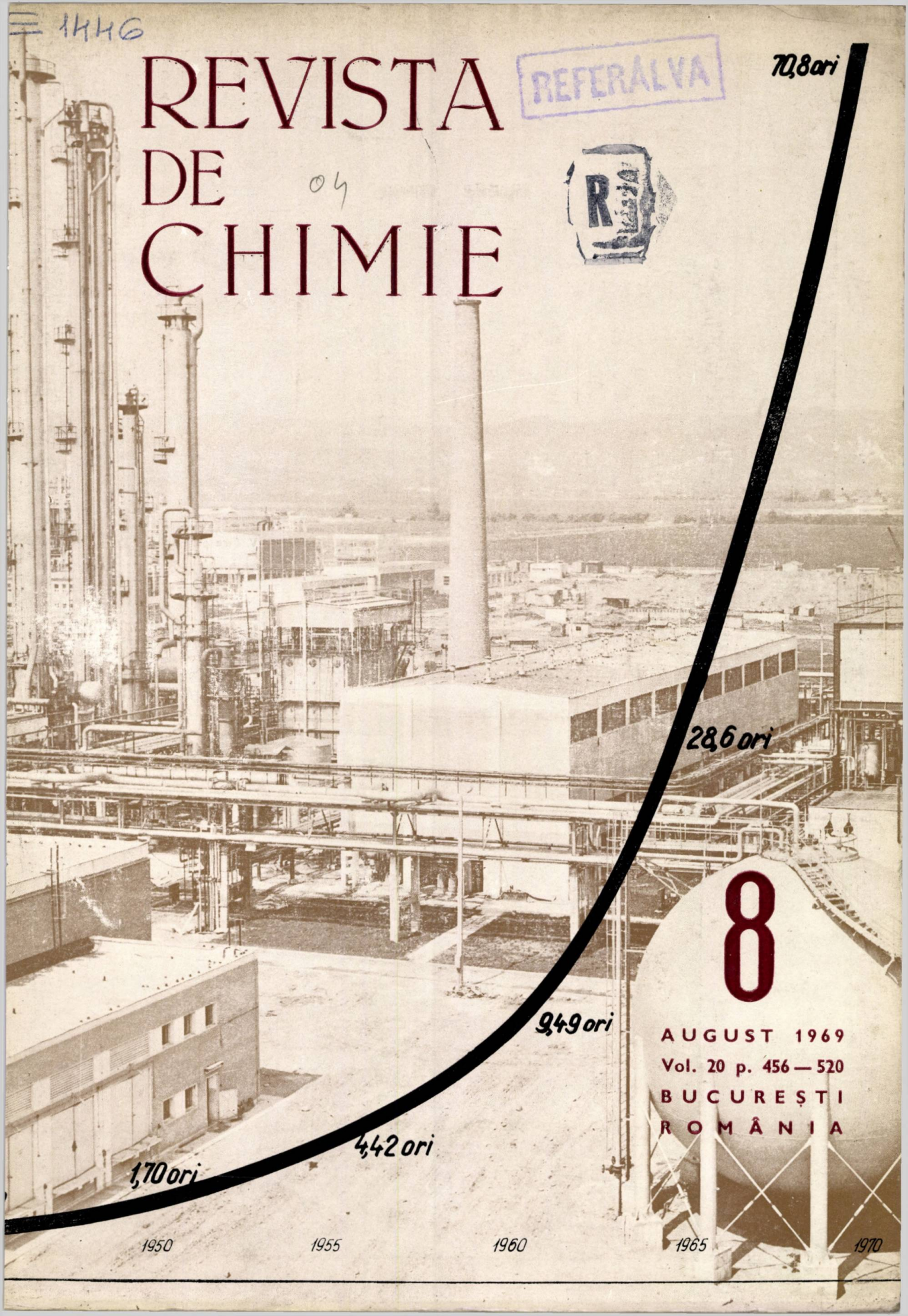
FLUOROSILICAT
DE SODIU

- Calitatea a I-a cu max. 98% Na_2SIF_6 şi max 0,5% umiditate
- Calitatea II-a cu max. 95% Na_2SIF_6 şi max. 1% umiditate

1446

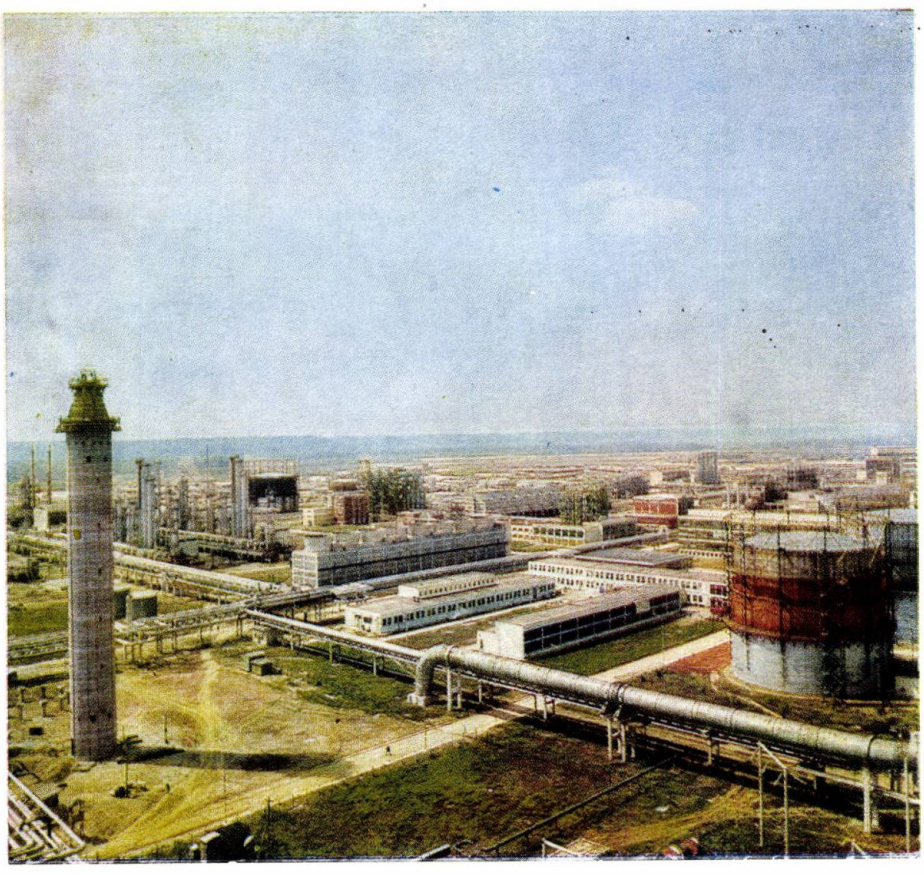
REVISTA DE CHIMIE

REFERATIVA



8

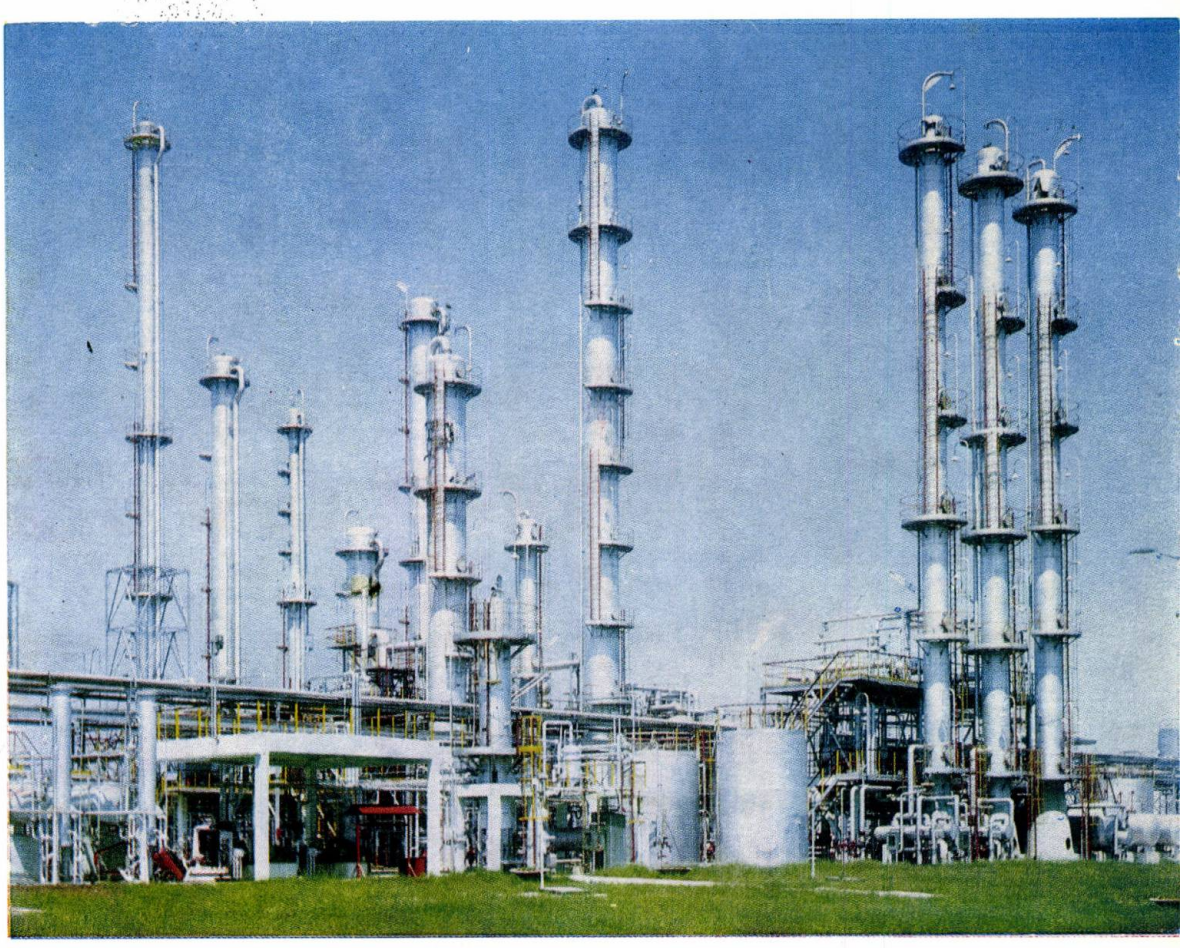
AUGUST 1969
Vol. 20 p. 456 — 520
BUCUREȘTI
ROMÂNIA



COMBINATUL
CHIMIC
CRAIOVA

Vedere parțială

COMBINATUL
PETROCHIMIC
PLOIEȘTI



Vedere parțială

E 1446

TEMATICA

REVISTEI DE CHIMIE

Servind ştiinţa şi tehnica mondială şi naţională, Revista de Chimie are drept scop să sprijine, prin materialele pe care le va publica şi prin problemele care se vor discuta, realizarea în cele mai bune condiţii ale sarcinilor trasate industriei chimice prin hotărîrile Congresului al X-lea al P.C.R.

Tematica Revistei de Chimie este profilată să cuprindă probleme care interesează producţia, cercetarea, proiectarea, protecţia muncii, controlul fabricaţiei, calitatea producţiei, informarea şi perfecţionarea cadrelor.

I. **În cadrul problemelor de cercetare fundamentală** (teoretică şi experimentală) se va acorda prioritate publicării articolelor care se referă la cunoaşterea şi dezvoltarea bazei teoretice a proceselor fundamentale şi a operaţiilor de bază care privesc tehnologiile moderne sau care pot perfecţiona tehnologiile curente din industria noastră chimică, ca, de exemplu: teoria proceselor catalitice, bazele teoretice ale principalelor procese fundamentale de prelucrare a hidrocarburilor saturate, nesaturate şi aromatice (oxidarea hidrocarburilor, dehidrogenarea, cracarea şi piroliza, valorificarea, alchilarea, polimerizarea), a gazelor industriale, a elementelor rare şi disperse; teoria proceselor fotochimice şi electrochimice care sînt aplicate în industria chimică; teoria operaţiilor de prelucrare a mineralelor şi a minereurilor sau de finisare a produselor (granulare atomizare, rafinarea metalelor neferoase); principii teoretice ale automatizării şi optimizării; mecanisme ale unor procese referitoare la sinteza organică de bază sau la sinteza fină; cercetări fundamentale asupra analizei spectrale şi cromatografiei; criterii structurale şi chimice pentru aprecierea activităţii şi selectivităţii catalizatorilor solizi; teoria aductării şi a schimbului de ioni intensificarea proceselor tehnologice.

Se va acorda atenţie deosebită problemelor care se referă la intensificarea producţiei.

II. **În cadrul problemelor de tehnologie chimică şi proiectare,** revista va publica îndeosebi articole de cercetare originală sau de sinteză din literatura actuală, care vor trata problemele:

a. *Valorificarea superioară complexă a materiilor prime naturale şi industriale*, de exemplu:

— valorificarea sărurilor de potasiu, minereurilor de sulf şi de mangan din zăcămintele indigene;

— valorificarea prafurilor volatile din industria metalelor neferoase; a cenuşilor de pirită; gazelor reziduale cu conţinut redus de bioxid de sulf; a acidului clorhidric rezidual de la clorurările organice; a fosfogipsului rezidual; a deşeurilor de la fabricile de sodă; a acidului paraclorbenzensulfonic;

— studii referitoare la valorificarea complexă şi economică a zăcămintelor de metale neferoase din Republica Socialistă România;

— valorificarea superioară a hidrocarburilor (procesele de prelucrare a hidrocarburilor şi, în special procesele moderne pe baza cărora s-au construit sau se vor construi instalaţii industriale în ţara noastră sau sînt în curs de cercetare);

— tendinţe mondiale în dezvoltarea tehnologiilor din industria chimică.

b. *Tehnologii noi sau perfecţionate*, de exemplu:

— tehnologii moderne în industria îngrăşămintelor azotoase şi complexe; a superfosfatului granulat, cît şi problema îngrăşămintelor concentrate; probleme noi în tehnologia fabricării acidului sulfuric;

— probleme tehnologice referitoare la creşterea productivităţii în industria clorosodică;

— tehnologia fabricării aluminei şi a aluminiului din bauxite sau din alte materii prime indigene.

— topirea în amestec a concentratelor plumboase şi zincoase în cuptor cu cuvă şi în suspensie şi a concentratelor cuproase;

— cercetări tehnologice în laborator sau pilot asupra chimizării hidrocarburilor; clorurarea metanului; amonoliza propenei; sinteze pe bază de oxid de etenă; hidroliza acrilonitrilului;

— procedee noi de fabricare a clorurii de vinil (în strat fluidizat) a insectofungicidelor; a biostimulatorilor şi, în general, a produselor chimice pentru sectorul agricol;

— tehnologii de fabricare a catalizatorilor solizi, noi tipuri de catalizatori de înaltă productivitate, cît şi procese catalitice importante;

— procedee şi tehnologii noi pentru fabricarea detergenţilor biodegradabili.

c. O atenţie deosebită se va acorda articolelor care se referă la *probleme de proiectare, aparatură chimică, utilaje moderne de mare productivitate, automatizare*, de exemplu:

— probleme actuale în proiectarea uzinelor de metalurgie neferoasă; aspecte ale legăturilor dintre proiectare şi cercetare, utilaje industriale moderne (site vibratoare, transportoare mecanice, turbocompresoare de înaltă presiune, răcitoare de mare capacitate);

— automatizarea şi dirijarea proceselor de fabricare; optimul de echipare cu AMC a instalaţiilor chimice; automatizarea în industria sodei.

d. *Cercetări şi mijloace referitoare la combaterea coroziunii* în industria chimică în diferite medii; materiale de protecţie anticorosivă, inhibitori de coroziune, tehnologii pentru aplicarea metodelor de combatere a coroziunii.

e. *Problema apelor reziduale şi a purificării apelor industriale* va constitui, de asemenea, o preocupare a revistei.

f. *Prezentarea* cititorilor revistei *a combinatelor chimice noi*, cît şi unor secţii noi, va fi continuată şi în anul 1969.

III. **În cadrul problemelor referitoare la organizarea ştiinţifică a producţiei,** revista va publica articole care se referă la măsuri tehnico-organizatorice concrete, la reducerea consumurilor specifice, introducerea utilajelor de mare intensitate, eficienţa economică a diverselor tehnologii.

IV. **Calitatea produselor şi lărgirea sortimentelor** va fi dezbătută în mai multe articole, de exemplu:

— materia primă şi calitatea negrului de fum; noi standarde, metode analitice noi pentru aprecierea purităţii produselor; problema calităţii şi proprietăţilor de utilizare a coloranţilor; a produselor ajutătoare pentru industria textilă, pielărie, cauciuc; calitatea produselor de larg consum.

V. **Problemele de protecţia muncii** sînt deosebit de importante şi revista va acorda toată atenţia articolelor referitoare la purificarea atmosferei; la captarea pulberilor; eliminarea gazelor nocive; dispozitive şi metode de protecţie a sănătăţii muncitorilor.

Articolele, studiile, notele care se vor prezenta spre publicare Revistei de Chimie trebuie să conţină elemente de tehnică nouă, să privească aspectele economice din toate punctele de vedere, să constituie un factor de progres şi de dezvoltare a ştiinţei şi tehnicii chimice din Republica Socialistă România.

PEINTURES ET VERNIS:

nitroémaux, émaux à base de résines alkydes, peintures à l'huile, nitroémaux et vernis polyestériques pour meubles, émaux à séchage en four, fonds hydrosolubles, peintures pour la construction immobilière (intérieurs et extérieurs).

EXPORTE:

CHIMIMPORT
BUCUREȘTI

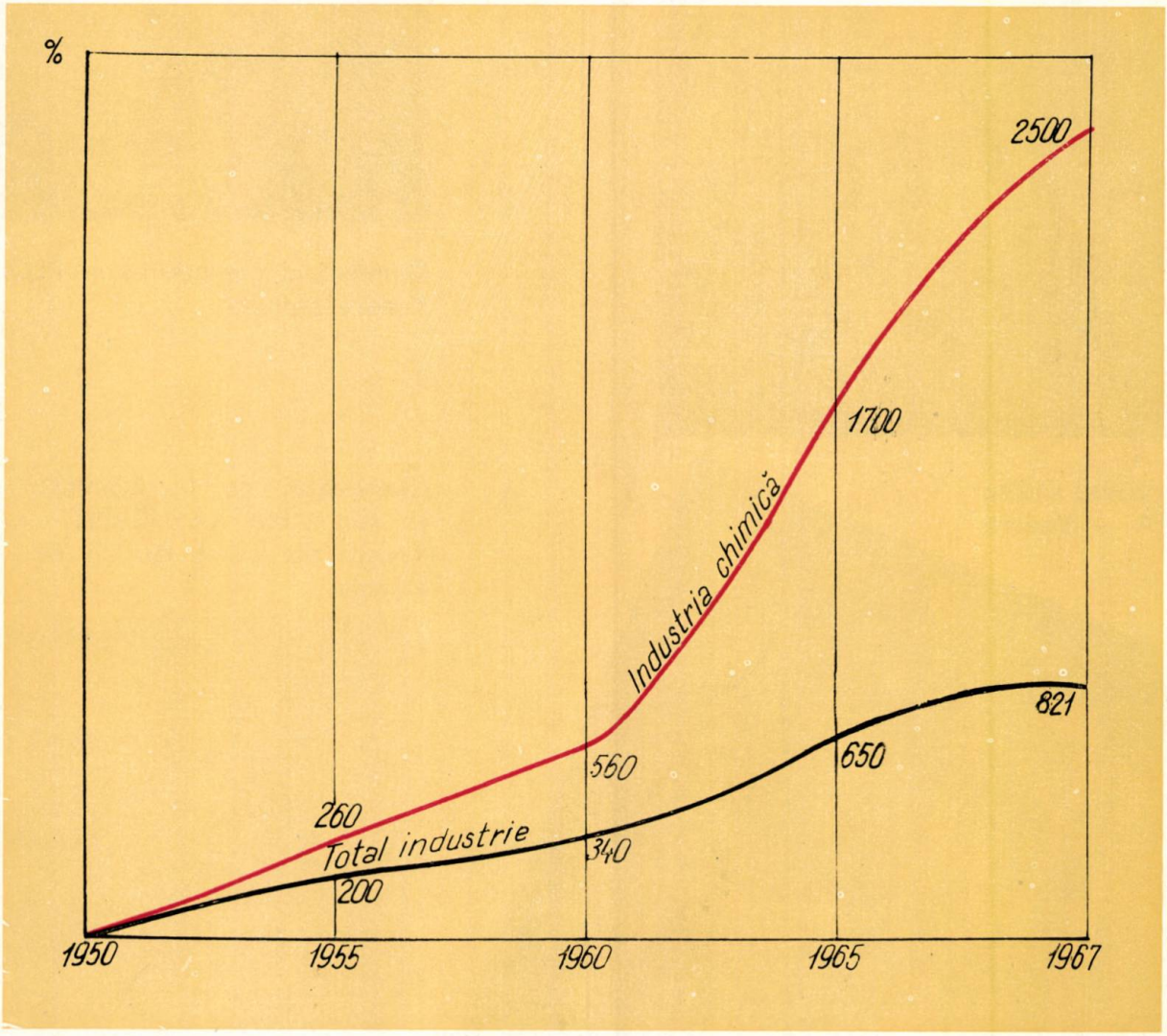
10, Bd. Republicii Bucarest – Roumanie Boîte postale: 525 Telex: 184 et 185
Téléphone: 16-06-36

Adresse télégraphique; CHIMIMPORT – Bucarest

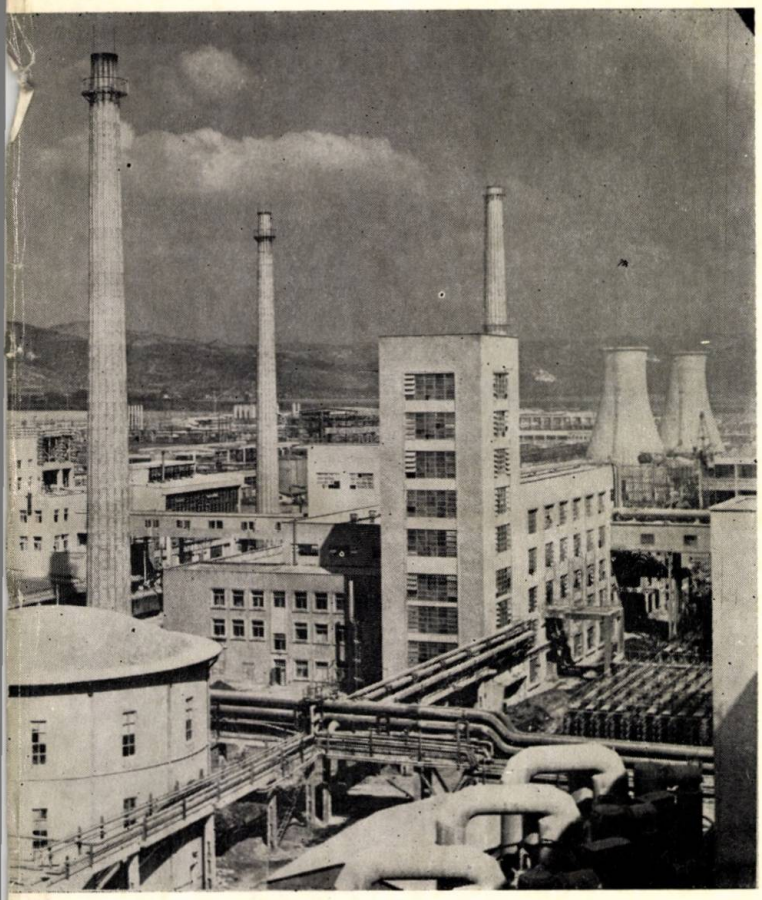
MŰSZAKI KÖNYVTÁR

E 1446

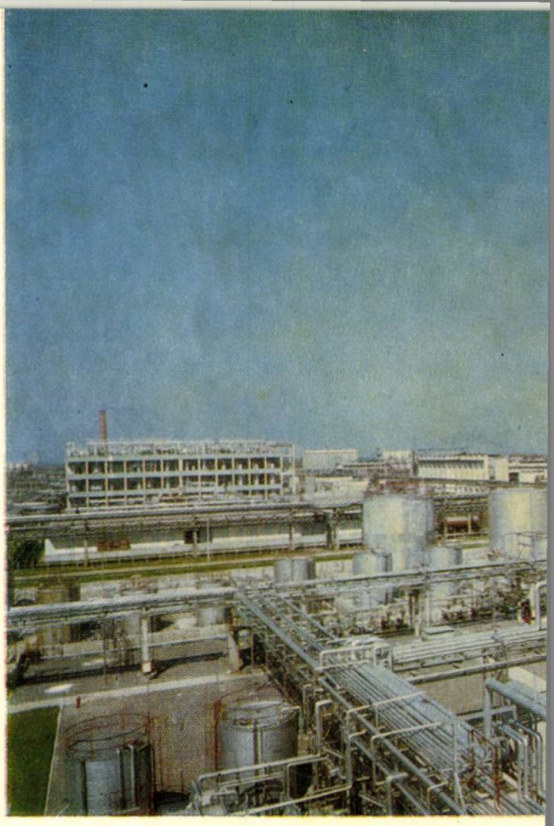
DINAMICA DE CREȘTERE A INDUSTRIEI CHIMICE COMPARATIV CU TOTAL INDUSTRIE



Mt. 24.



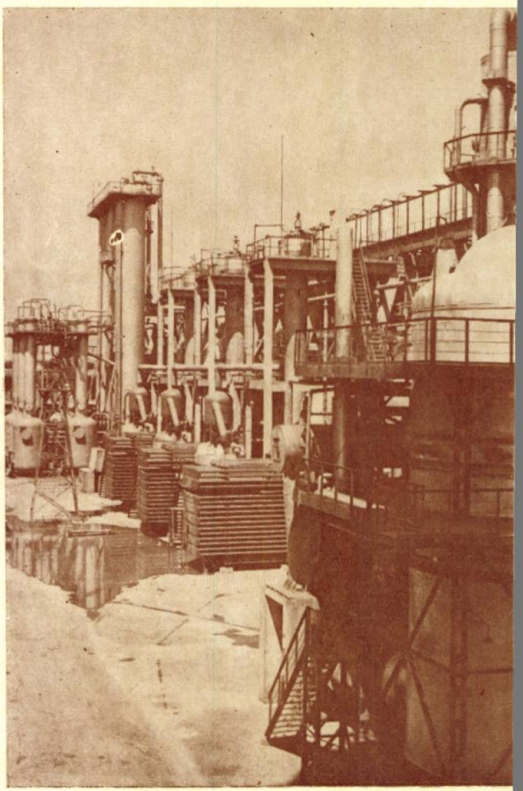
Uzina de produse sodice — GOVORA — Vedere parțială



Combinatul petrochimic — PLOIEȘTI — Vedere parțială

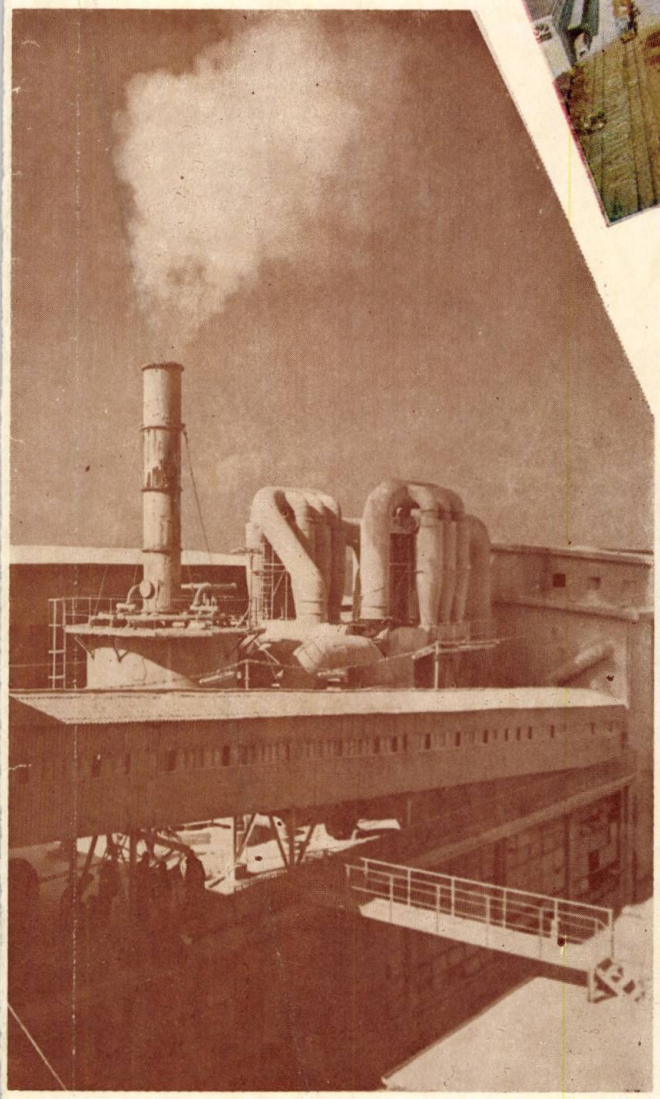
Combinatul de îngrășăminte cu azot — PIATRA NEAMȚ — Vedere parțială a fabricii de amoniac

Combinatul chimic — FĂGĂRAȘ — Instalația de sinteză a amoniacului



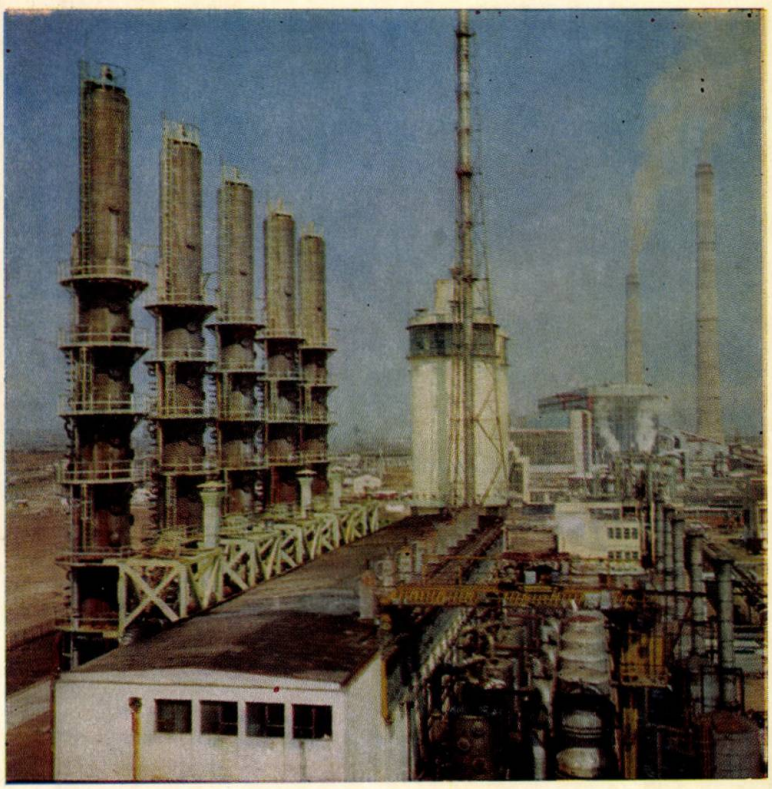
Progrese... Progrese... Progrese...

Uzina de aluminiu —SLATINA—Vedere parțială



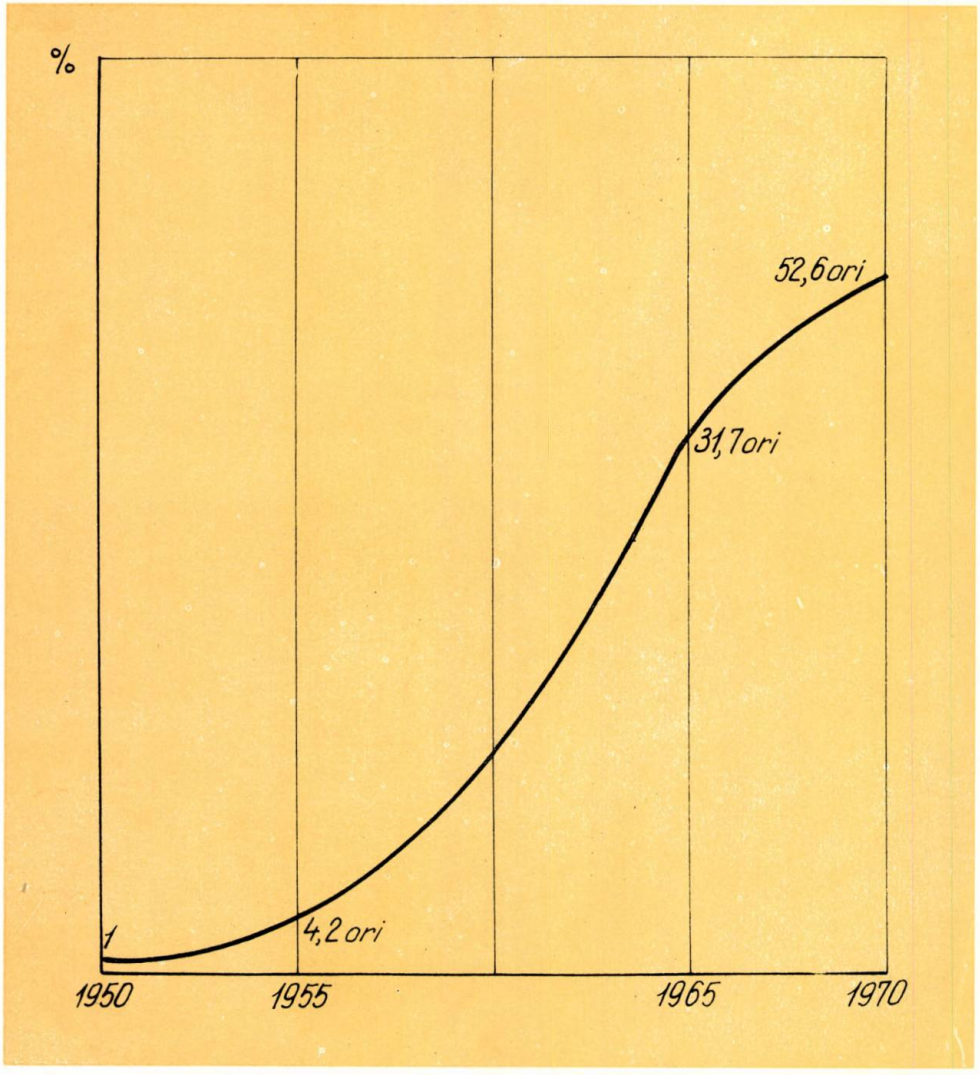
Uzina de superfosfați și acid sulfuric — NĂVODARI — Secția de ardere a piritei

Combinatul chimic — CRAIOVA — Vedere parțială secția de acid azotic

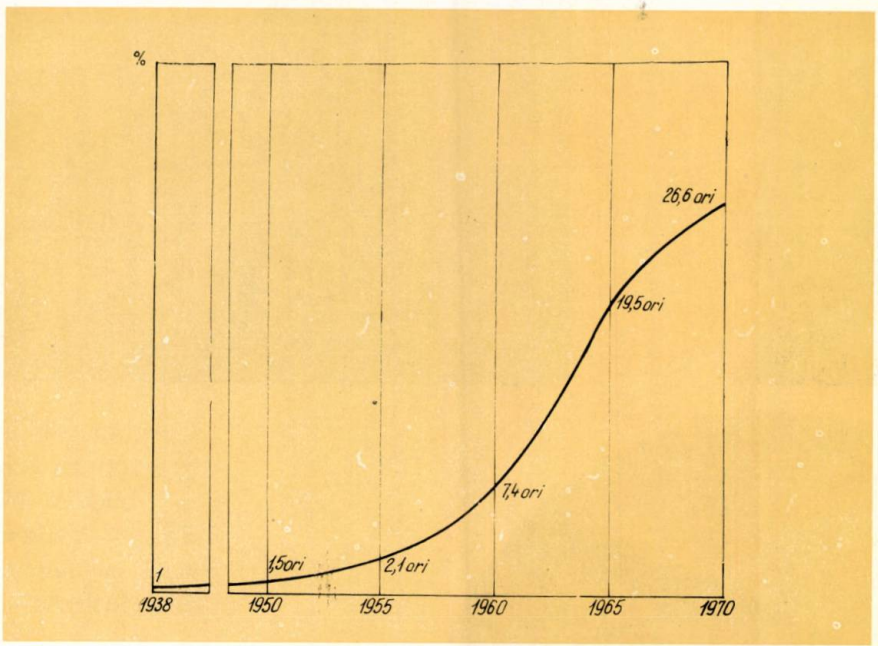


Progrese . . . Progrese . . . Progrese . . .

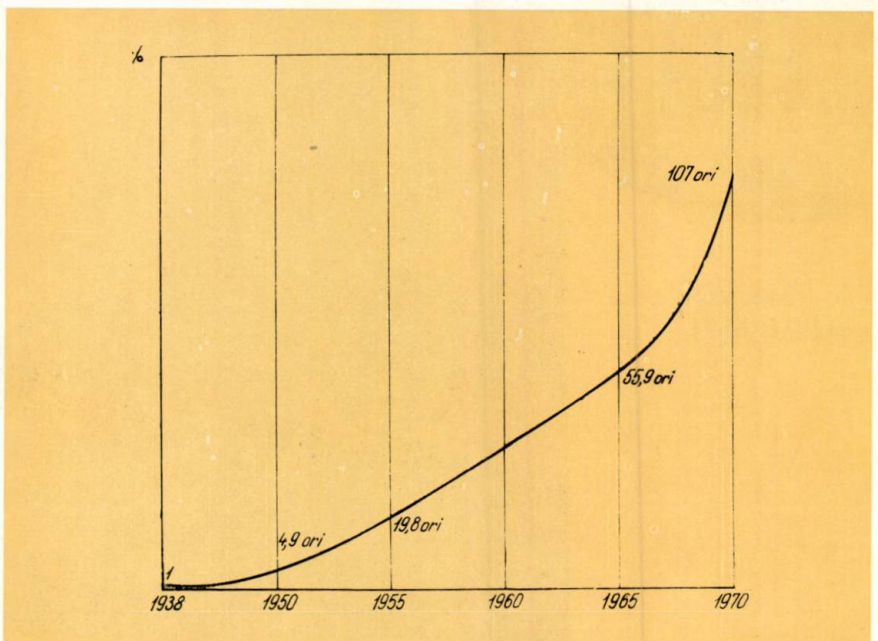
DINAMICA INVESTIȚIILOR ÎN INDUSTRIA CHIMICĂ

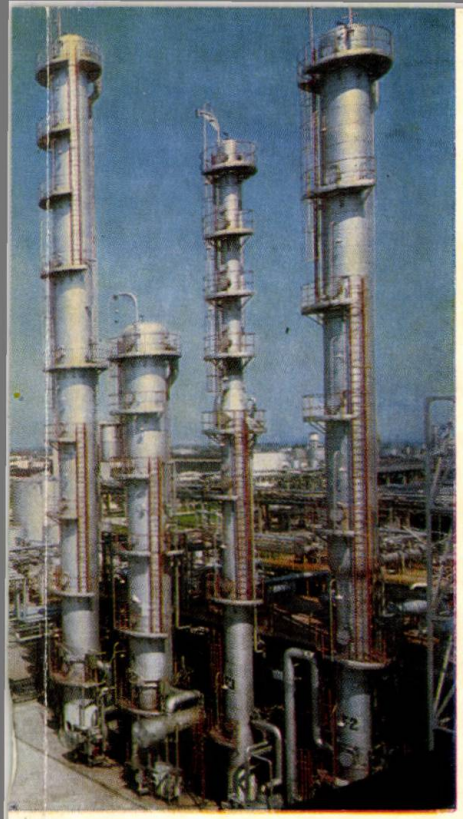


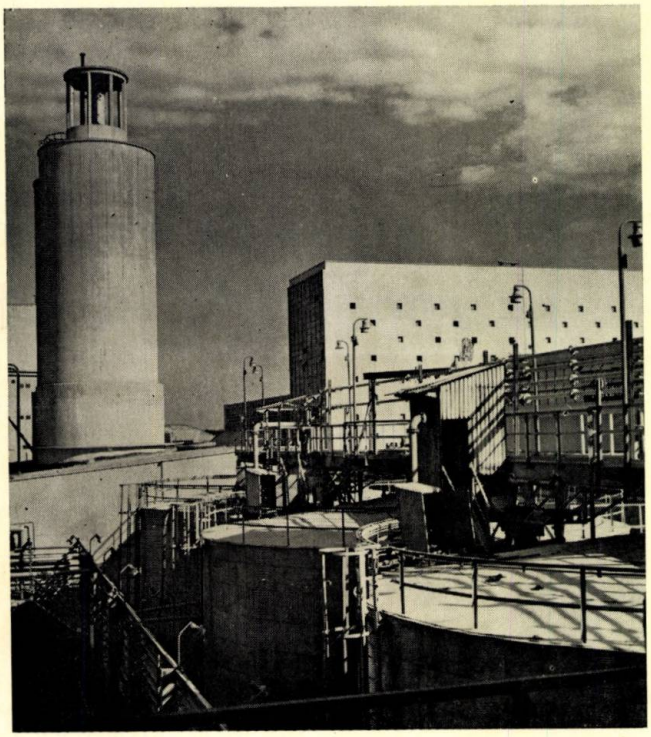
DINAMICA PRODUCȚIEI DE PRODUSE SODICE ÎN ROMÂNIA



DINAMICA PRODUCȚIEI DE NEGRU DE FUM ÎN ROMÂNIA







Combinatul de îngrășăminte chimice — TURNU MĂGURELE — Vedere parțială a fabricii de acid fosforic

Uzina de medicamente—BUCUREȘTI

Combinatul petrochimic — RÎMNICU VÎLCEA — Vedere parțială

INDUSTRIA CHIMICĂ

E 1446

Nr. 8
AUGUST
VOL. 20
1 9 6 9

REVISTA DE CHIMIE

ORGAN AL MINISTERULUI
INDUSTRIEI CHIMICE
ŞI AL CONSILIULUI NAŢIONAL
AL INGINERILOR ŞI TEHNICIENILOR
DIN REPUBLICA SOCIALISTĂ ROMÂNIA

Cuprins

AL. BOABĂ	457—464	Industria chimică în plină dezvoltare
C. D. NENIŢESCU	465—468	Orientarea cercetării chimice în ţara noastră
GH. C. SUCIU	469—472	Aspecte în dezvoltarea industriei de prelucrare a ţiţeiului din România în ultimii 25 de ani
A. DIACONESCU	473—478	Dezvoltarea industriei de îngrăşăminte chimice în ţara noastră
GH. CARANFIL	479—483	Dezvoltarea industriei chimice organice
I. V. BUDA	484—489	Ritmuri susţinute în industria metalelor neferoase
F. BUCUR, C. SÎRBU, P. SCÎRLETE şi A. BERNŞTEIN	490—495	Industria de medicamente, un sector prosper al industriei chimice din România
V. GAIDARGIU	496—497	Industria chimică şi exportul de produse chimice în plin avînt de dezvoltare
E. BERAL şi M. ZAPAN	498—501	Documentarea şi cartea tehnică în chimie

UNITĂŢI MODERNE ALE INDUSTRIEI CHIMICE

A. TEODORU	502—506	Uzina chimică din Grupul industrial de petrochimie—Borzeşti
I. ROGOZ	507—509	Combinatul chimic—Craiova
A. POLIHRONIADE	510—514	Combinatul petrochimic—Piteşti
V. POLTORATCHI	515—516	Combinatul Chimic—Rîmnicu-Vîlcea
* * *	517	Expoziţia realizărilor economiei naţionale „România 1969"
N. SIMA	518—519	Invenţiile şi inovaţiile, factor important în sprijinirea dezvoltării industriei chimice

CRONICĂ
520

ŞTIRI DIN INTREPRINDERI
521

RECENZII
522

COMITETUL DE REDACŢIE
AL REVISTEI DE CHIMIE

Dr. ing. **I. Moldovan**, redactor responsabil, ing. **Edith Beral**, prof. dr. docent ing. **E. Bratu**, membru corespondent al Academiei Republicii Socialiste România, Laureat al Premiului de Stat, conf. ing. **A. Constantinescu**, ing. **F. Cuiban**, ing. **A. Diaconescu**, acad. prof. dr. **C. Drăgulescu**, ing. **D. Goidea**, ing. **G. Manolescu**, acad. prof. dr. docent ing. **C. D. Neniţescu**, Laureat al Premiului de Stat, prof. dr. docent **I. V. Nicolescu**, ing. **P. Olteanu**, ing. **B. Roşca**, prof. dr. docent ing. **G. C. Suciu**, membru corespondent al Academiei Republicii Socialiste România, Laureat al Premiului de Stat, ing. **I. Velea**, prof. dr. docent ing. **M. Zapan**.

Redactor
ing. **Nelia Mihăilă**

Coperta I—Grafic: Dinamica producţiei globale a industriei chimice
Coperta IV — Combinatul de îngrăşăminte cu azot—Tg. Mureş. Fabrica de amoniac II. Platforma de cracare a metanului

CONTENTS

AL. BOABĂ

The chemical industry in full swing of development 457

C. D. NENIȚESCU

The trends of chemical research in our country.... 465

GH. C. SUCIU

Aspects of the development of the oil industry over the last 25 years in Romania..... 469

A. DIACONESCU

The development of the chemical fertilizer industry in this country 473

GH. CARANFIL

The development of the organic chemical industry 479

I. V. BUDA

Sustained development rates in the non-ferrous metal industry 484

I. BUCUR, C. SÎRBU, A. SCÎRLETE, A. BERNSTEIN

The medicament industry as a prosperous sector of Romanian industry 490

V. GAIDARGIU

The chemical industry and the exports of chemical products in full swing of development..... 496

E. BERAL, M. ZAPAN

The documentation and technical book in chemistry. Modern units of the chemical industry..... 498

A. TEODORU

The chemical works from the Petrochemical Group of Borzești 502

I. ROGOZ

The Craiova Chemical Combine..... 507

A. POLIHRONIADE

The Pitești Petrochemical Combine..... 510

V. POLTORAȚCHI

The Chemical Combine of Rîmnicu-Vîlcea..... 515

* * *

The Exhibition of National Economy Achievements „Romania 1969" 517

N. SIMA

The inventions and innovations as an important factor in the development of the chemical industry 518

СОДЕРЖАНИЕ

АЛ. БОАБА

Химическая промышленность в полном развитии 457

К. Д. НЕНИЦЕСКУ

Ориентация химического исследования в Социалистической Республике Румыния 465

Г. С. СУЧИУ

Аспекты развития нефтеперерабатывающей промышленности в Румынии за последние 25 лет 469

А. ДИАКОНЕСКУ

Развитие промышленности химических удобрении в Социалистической Республике Румыния..... 473

Г. КАРАНФИЛ

Развитие промышленности органической химии 479

И. В. БУДА

Повышенные темпы в промышленности цветных металлов 484

Ф. БУКУР, К. СЫРБУ, П. СКЫРЛЕТЕ, А. БЕРНШТЕИН

Промышленность медикаментов-преуспевающая отрасль румынской промышленности 490

В. ГАИДАРДЖИУ

Химическая промышленность и экспорт химических продуктов в полном подъеме развития 496

Е. БЕРАЛ, М. ЗАПАН

Документация и техническая литература в химии..... 498

А. ТЕОДОРУ

Химический завод из нефтехимической промышленной группы. — Борзешть.... 502

И. РОГОЗ

Химический комбинат из г. Крайовы .. 507

А. ПОЛИХРОНИАДЕ

Нефтехимический комбинат из г. Питешть 510

В. ПОЛТОРАЦКИЙ

Химический комбинат из Рымникул-Вылча 515

* * *

х х хВыставка дотижении народного хозяйства «Румыния 1969» 517

Н. СИМА

Изобретательства и новаторства, важный фактор в помощь развитию химической промышленности. 518

INHALT

AL. BOABĂ

Die Chemieindustrie in voller Entwicklung..... 457

C. D. NENIȚESCU

Ausrichtung der Chemieforschung in unserem Lande 465

GH. C. SUCIU

Entwicklungsaspekte der Erdölverarbeitungsindustrie Rumäniens in den letzten 25 Jahren 469

A. DIACONESCU

Die Entwicklung der Kunstdüngerindustrie 473

GH. CARANFIL

Entwicklung der Industrie für organische Chemie 479

I. V. BUDA

Zügige Zuwachsrate in der Industrie der Nichteisenmetalle 484

I. BUCUR, C. SÎRBU, P. SCÎRLETE, A. BERNSTEIN

Die Arzneimittelindustrie, ein blühender Zweig der Chemieindustrie in Rumänien 490

V. GAIDARGIU

Die chemische Industrie und der Export der chemischen Produkte in voller Entwicklung..... 496

E. BERAL, M. ZAPAN

Dokumentation und technische Bücher in der Chemie. Moderne Einheiten der Chemieindustrie 498

A. TEODORU

Das chemische Werk der petrochemischen Industriegruppe — Borzești..... 502

I. ROGOZ

Das chemische Kombinat — Craiova 507

A. POLIHRONIADE

Das Petrochemische Kombinat — Pitești..... 510

V. POLTORAȚCHI

Das Chemische Kombinat Rîmnicu Vîlcea..... 515

* * *

Leistungschau der Volkswirtschaft „Rumänien 1969" 517

N. SIMA

Erfindungen und Neuerungen, wichtiges Unterstützungsfaktor der Entwicklung der chemischen Industrie 518

SOMMAIRE

AL. BOABĂ

L'industrie chimique en plein essor..... 457

C. D. NENIȚESCU

L'orientation de la recherche chimique dans notre pays 465

GH. C. SUCIU

Aspects du développement de l'industrie du raffinage du pétrole au cours des 25 dernières années, en Roumanie 469

A. DIACONESCU

Le développement de l'industrie des engrais chimiques de notre pays 473

GH. CARANFIL

Le développement de l'industrie chimique organique 479

I. V. BUDA

Rythmes soutenus dans l'industrie des métaux non-ferreux 484

I. BUCUR, C. SÎRBU, P. SCÎRLETE, A. BERNSTEIN

L'industrie des médicaments, un secteur prospère de l'industrie roumaine 490

V. GAIDARGIU

L'industrie chimique et l'exportation de produits chimiques en plein essor..... 496

E. BERAL, M. ZAPAN

La documentation et le livre technique en chimie. Unités modernes de l'industrie chimique..... 498

I. TEODORU

L'Usine Chimique du Groupe Industriel Pétrochimique de Borzești 502

I. ROGOZ

Le Combinat Chimique de Craiova..... 507

A. POLIHRONIADE

Le Combinat Pétrochimique de Pitești 510

V. POLTORAȚCHI

Le Combinat chimique de Rîmnicu-Vîlcea..... 515

* * *

L'Exposition des Réalisations de l'Economie Nationale „Roumanie 1969" 517

N. SIMA

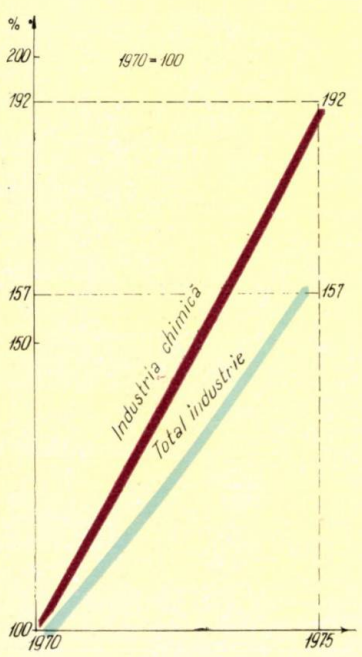
Les inventions et les innovations un facteur important dans le développement de l'industrie chimique 518

DIRECTIVELE

Congresului al X-lea al Partidului Comunist Român cu privire la planul de dezvoltare economico-socială a României pe anii 1971—1975 și liniile directoare ale acestei dezvoltări pe perioada 1976—1980

9. INDUSTRIA CHIMICĂ trebuie să ocupe un loc principal în dezvoltarea economiei, ținînd seama de materiile prime existente în țară, de cerințele crescînde de produse chimice pentru consumul intern și de posibilitățile de export pe care le creează. Producția acestei ramuri va crește pînă în 1975 cu 85—92 la sută, într-un ritm mediu anual de 13—14 la sută, îndeosebi pe baza chimizării gazului metan, a produselor petroliere și valorificării resurselor de sare.

Producția de îngrășăminte chimice va ajunge în anul 1975 la 2 200—2 400 mii tone, urmărindu-se asigurarea pentru nevoile



Creșterea producției globale în perioada 1971—1975.

agriculturii noastre a unui raport normal între îngrășămintele cu azot și cele cu fosfor; va trebui lărgită gama de produse pentru combaterea dăunătorilor și va spori producția de biostimulatori și medicamente de uz veterinar.

Va crește producția de fibre și fire chimice, cu deosebire a celor sintetice. Producția de mase plastice va fi orientată spre realizarea de noi sortimente — polietilenă de joasă presiune, poliesteri și alte rășini sintetice; se va dezvolta în continuare fabricația de policlorură de vinil, polietilenă de înaltă presiune, polistiren și alte materiale pentru înlocuirea metalelor, lemnului și a pielei, precum și pentru satisfacerea nevoilor sporite de ambalaje ale economiei. În industria cauciucului sintetic producția va trebui să sporească în special pe seama însușirii în fabricație a unor noi sortimente, cu caracteristici superioare, destinate să înlocuiască în proporție însemnată consumul de cauciuc natural.

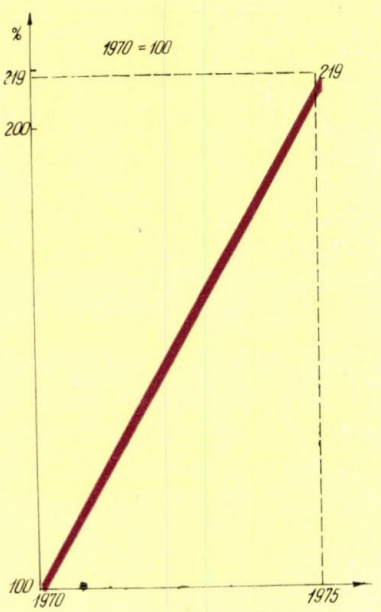
Se va dezvolta fabricația de produse sodice pentru acoperirea consumului intern și sporirea cantităților pentru export, îndeosebi la sodă caustică.

Paralel cu creșterea industriei chimice de bază, este necesar să se dezvolte și să se diversifice chimia fină și de mic tonaj. Vor trebui analizate posibilitățile măririi producției de coloranți prin cooperare cu firme străine, pentru a asigura, pe această cale, acoperirea în cea mai mare măsură a nevoilor economiei. Producția de medicamente va fi orientată spre satisfacerea consumului intern; vor fi examinate posibilitățile de cooperare cu firme străine pentru fabricația de medicamente cu desfacere certă pe piețele externe.

Vor fi luate măsuri pentru economisirea pe toate căile a materialului lemnos de rășinoase, asigurîndu-se astfel dezvoltarea producției de celuloză și semiceluloză la 650—680 mii tone în 1975. Producția de hîrtie și cartoane va crește cu 40—43 la sută, sporind mai rapid producția de cartoane pentru ambalaje.

Ținînd seama de volumul mare de investiții ce se va aloca industriei chimice, este necesar să se analizeze temeinic costurile lucrărilor realizate pînă în prezent în vederea reducerii acestora, amplasînd în mai mare măsură instalațiile în aer liber, eliminînd exagerările în dimensionarea spațiilor productive, a laboratoarelor uzinale și a construcțiilor anexe neproductive.

Pentru îndeplinirea sarcinilor legate de dezvoltarea industriei chimice va trebui să fie îmbunătățită activitatea de cercetare și proiectare. Se va urmări cu deosebire intensificarea cercetărilor privind elaborarea de noi produse pentru care dispunem de materii prime, realizarea de înlocuitori ai metalului și lemnului, de fire și fibre textile sintetice, de noi catalizatori, coloranți, materiale anticorosive și electroizolante ș.a.; se vor amplifica cercetările privind prelucrarea complexă a hidrocarburilor.



Îngrășăminte chimice în perioada 1971—1975.

Ministerul Industriei Chimice trebuie să asigure proiectarea tehnologiei și a utilajelor specifice, precum și o îmbinare mai strînsă între activitatea de cercetare și cea de proiectare.

EXTRAS

Al. Boabă,
Ministrul Industriei Chimice

INDUSTRIA CHIMICĂ ÎN PLINĂ DEZVOLTARE

Ultimele decenii ale dezvoltării economiei mondiale se caracterizează printr-un avînt deosebit al industriei chimice. Deși știința și tehnica chimică au avut o contribuție de seamă chiar de la primele începuturi ale dezvoltării industriei moderne, neexistînd cucerire mai de seamă care a revoluționat industria și civilizația la care chimia să nu fi adus o contribuție deosebită, totuși niciodată industria chimică nu a cunoscut un ritm atît de accelerat de creștere ca în această perioadă de timp.

În prezent nu este posibilă dezvoltarea unei economii moderne fără bogăția de materii prime și bunuri materiale puse la dispoziție de industria chimică.

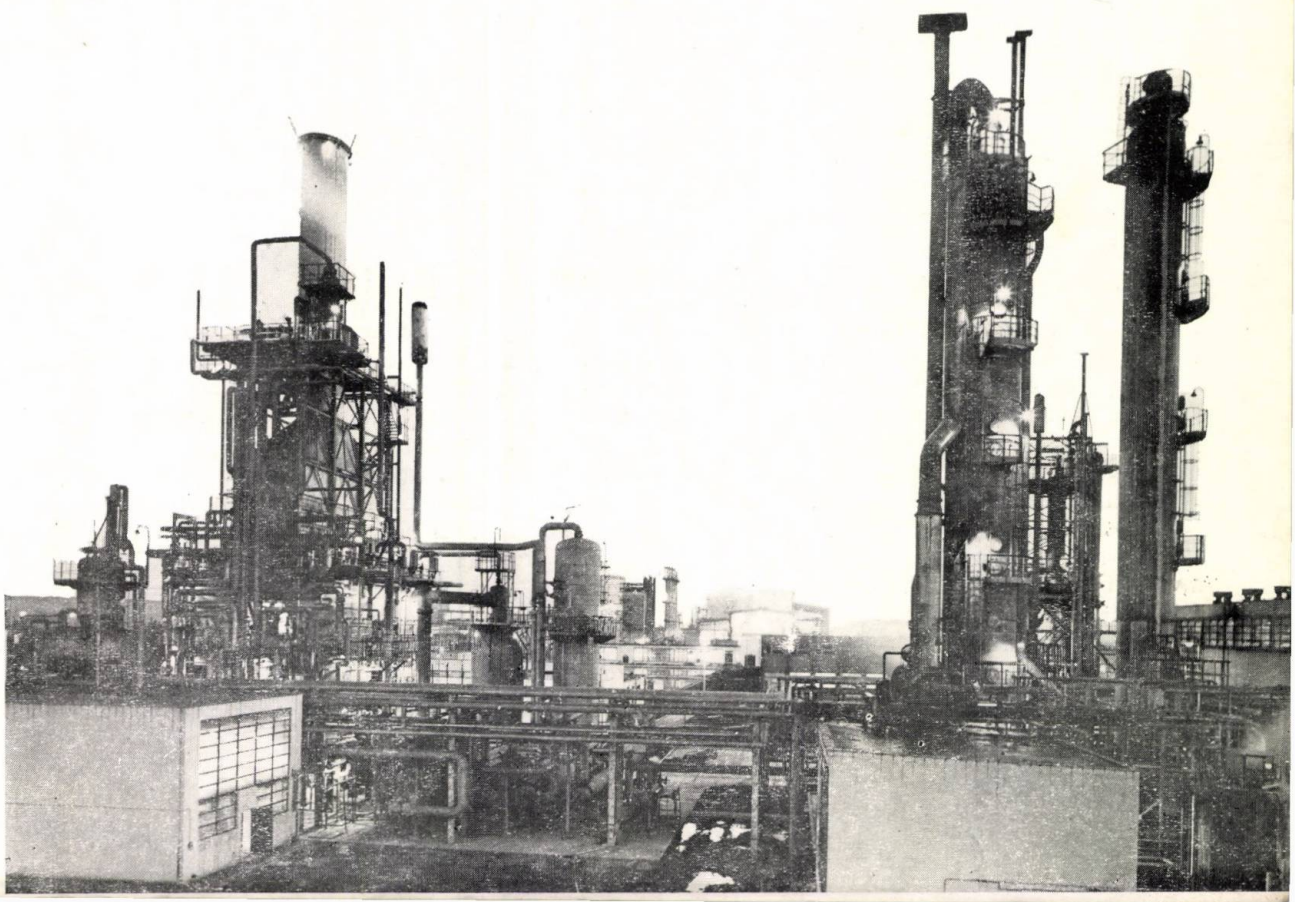
O importanță deosebită în ritmul de dezvoltare a industriei chimice a avut-o faptul că în ultimele trei decenii s-a lărgit considerabil baza de materii prime, colaborarea strînsă cu industria petrolieră constituind baza științifică și economică pentru completarea și înlocuirea treptată a materiilor prime clasice (cocs și cărbune) cu materii prime petroliere.

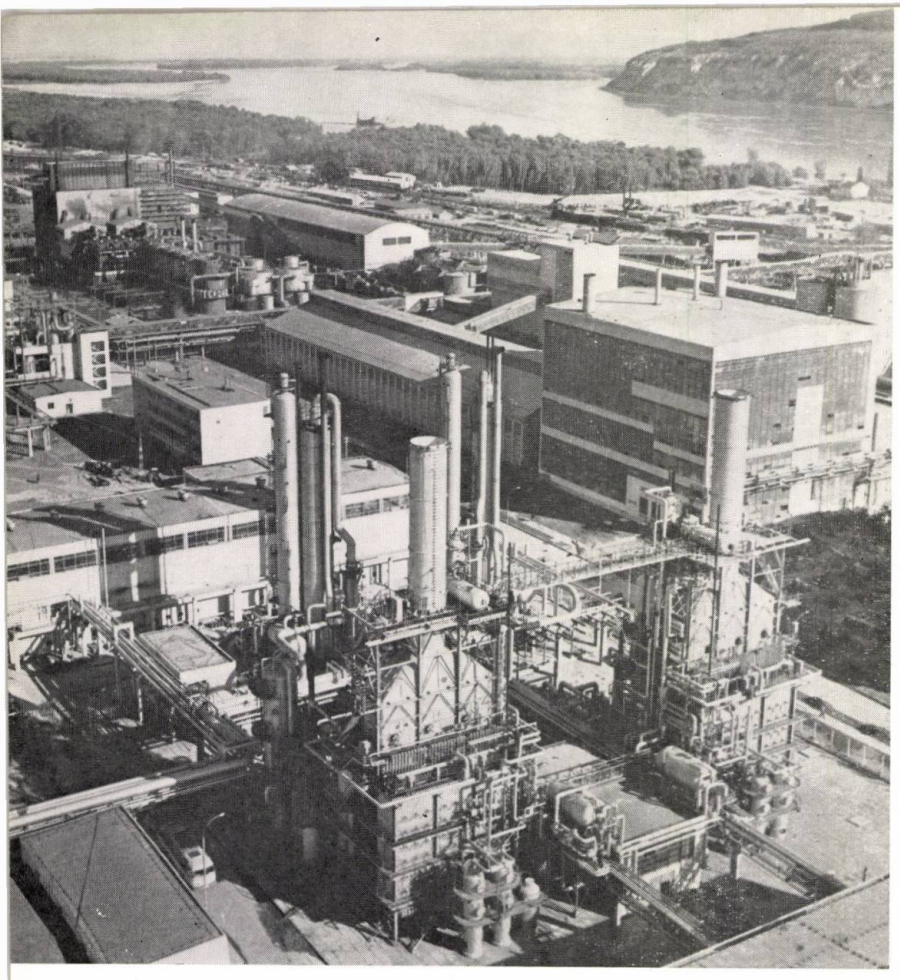
Posibilitățile chimiei moderne de a obține prin procese chimice de transformare o serie de produse ce-și găsesc o largă utilizare ca materii prime sau ajutătoare în alte industrii și pentru uzul direct al populației, a determinat ca aceasta să devină un element important în introducerea progresului tehnic în toate ramurile economiei.

Și în țara noastră, procesul de industrializare socialistă a țării desfășurat sub conducerea clarvăzătoare a Partidului Comunist Român, în scopul dezvoltării multilaterale și în ritm intens a întregii economii naționale, a permis industriei chimice să-și ocupe locul cerut de interesele economiei naționale, de valorificare cît mai eficientă a resurselor naturale ale țării, pe baza aplicării consecvente a marilor realizări ale științei și tehnicii, în vederea satisfacerii necesităților celorlalte sectoare ale economiei naționale cu materii prime și materiale la un nivel calitativ superior.

Astăzi, cînd se împlinește un sfert de veac de la eliberarea țării noastre, a cărei înfățișare este aceea a unei țări în plin avînt economic, ce înaintează în ritm rapid pe drumul progresului și civilizației se cade să facem un scurt bilanț al realizărilor obținute de industria chimică în această perioadă și perspectivele ei.

COMBINATUL DE ÎNGRĂȘĂMINTE CU AZOT
TG. MUREȘ. SECȚIA DE AMONIAC





COMBINATUL DE ÎNGRĂȘĂMINTE CHIMICE TURNU-MĂGURELE. VEDERE GENERALĂ

Obiectiv important al politicii economice a partidului și statului nostru, industria chimică continuă să se dezvolte multilateral și într-un ritm susținut, ea fiind capabilă să furnizeze produse cu valori de întrebuințare superioare celor naturale, atît de necesare celorlalte ramuri ale industriei, agriculturii și satisfacerii cerințelor populației.

Astfel, volumul producției globale realizat de industria chimică în anul 1968 a fost de 50 de ori mai mare decît cel realizat în anul 1938 și de 29 de ori mai mare decît cel obținut în 1950.

Elocvent este faptul că întreaga producție chimică a anului 1950 s-a realizat în 1968 în 15 zile.

Pentru realizarea acestei dezvoltări, efortul de investiții a fost deosebit, el crescînd an de an și ocupînd o pondere din ce în ce mai mare din volumul total de investiții industriale.

În timp ce investițiile pe total industrie prevăzute pentru perioada 1961—1965 au fost de 2,8 ori mai mari decît volumul realizat în perioada 1951—1955, cele din industria chimică prevăzute pentru aceleași perioade a prezentat o creștere de 6,8 ori. De asemenea, în timp ce în perioada 1951—1960 s-au alocat pentru dezvoltarea industriei chimice fonduri de investiții în valoare de circa 9,4 miliarde lei și s-au dat în producție un număr de 22 capacități noi de producție, în perioada 1961—1965 volumul investițiilor a permis realizarea și darea în producție a unui număr de 100 de întreprinderi și secții noi.

Principala atenție a fost acordată petrochimiei, căreia i-au fost alocate circa 40% din fondurile de investiții ale ramurii. Prin aceasta s-au pus bazele dezvoltării industriei îngrășămintelor, fibrelor și firelor chimice, materialelor plastice și rășinilor sintetice, cauciucului sintetic și a unei game variate de alte produse chimice.

Directivele Congresului al IX-lea al Partidului Comunist Român de dezvoltare a economiei naționale în perioada 1966—1970 au marcat o nouă etapă în dezvoltarea industriei noastre chimice în raport cu necesitățile economiei naționale și cu posibilitățile de asigurare cu o gamă variată de materii prime. Ocupîndu-se în cadrul raportului prezentat la congres de direcțiile principale către care trebuie îndreptate eforturile pentru avîntul continuu al industriei chimice, tovarășul Nicolae Ceaușescu a arătat că: „sarcini importante revin industriei chimice în vederea satisfacerii nevoilor agriculturii cu îngrășăminte, biostimulatori, iș antidăunători a cererilor de fibre și fire ale industriei textile, a nevoilor de produse chimice pentru celelalte ramuri ale industriei, de medicamente și bunuri de consum pentru populație".

Sarcinile privind dezvoltarea în perioada 1966—1970, situează în continuare industria chimică pe primul loc în ceea ce privește dinamica producției.

Ritmul mediu anual de creștere a producție globale de circa 20% realizat de industria chimică în primii trei ani care s-au scurs din acest cincinal este superior ritmului mediu anual de creștere prevăzut de Directivele Congresului al IX-lea al Partidului Comunist Român pentru întregul cincinal ceea ce a făcut posibil ca să se obțină o producție industrială de aproape 1,7 miliarde lei peste prevederile cincinalului pentru perioada considerată și circa 600 mil. lei beneficii suplimentare.

Progresele calitative înregistrate în extinderea și perfecționarea bazei tehnice și a organizării producției, sporirea gradului de înzestrare energetică a muncii și ridicarea calificării profesionale a muncitorilor inginerilor și tehnicienilor a făcut posibil ca în anul 1968 sporul de producție obținut pe seama producti-

vității muncii să fie de 74,8% față de realizările anului 1965.

Realizarea acestui ritm de dezvoltare în condițiile unei baze de referire superioare nivelului de la care s-a pornit în șesenal (1960—1965) a cerut eforturi deosebite din partea tuturor lucrătorilor din industria chimică.

Un rol hotărîtor în înfăptuirea programului de dezvoltare a industriei chimice l-a avut activitatea de investiții, planul cincinal prevăzînd pentru Ministerul Industriei Chimice o cincime din totalul investițiilor pentru industrie și o creștere de peste 45% față de investițiile realizate în perioada 1961—1965.

În perioada 1966—1968, au fost puse în funcțiune 118 capacități noi de producție, printre care: Combinatul de îngrășăminte azotoase — Tîrgu-Mureș, fabricile de îngrășăminte cu azot și fosfor de la Turnu-Măgurele, Grupul organic de la Combinatul chimic — Craiova, a doua fabrică de relon de la Uzina de fibre sintetice — Săvinești, uzina „Policolor" — București, capacitățile noi de producție de la Uzina de alumină — Oradea, Uzina de aluminiu — Slatina, Uzina de prelucrare a materialelor plastice — Iași, Uzina de sodă — Govora, Combinatul petrochimic — Ploiești etc.

Succesele obținute în dezvoltarea industriei chimice sînt însemnate și lasă și pentru viitor largi perspective în valorificarea superioară a resurselor naturale ale țării printr-un proces intens de diversificare a producției pentru satisfacerea nevoilor mereu crescînde de produse chimice.

Extinderea continuă a progresului tehnic în industria chimică, obținerea unor produse de calitate tot mai bună și cu o utilizare tot mai largă în celelalte ramuri ale economiei, sînt determinante pentru creșterea eficienței economice a acestora și a aportului pe care îl aduce la dezvoltarea celorlalte ramuri ale industriei și ale economiei.

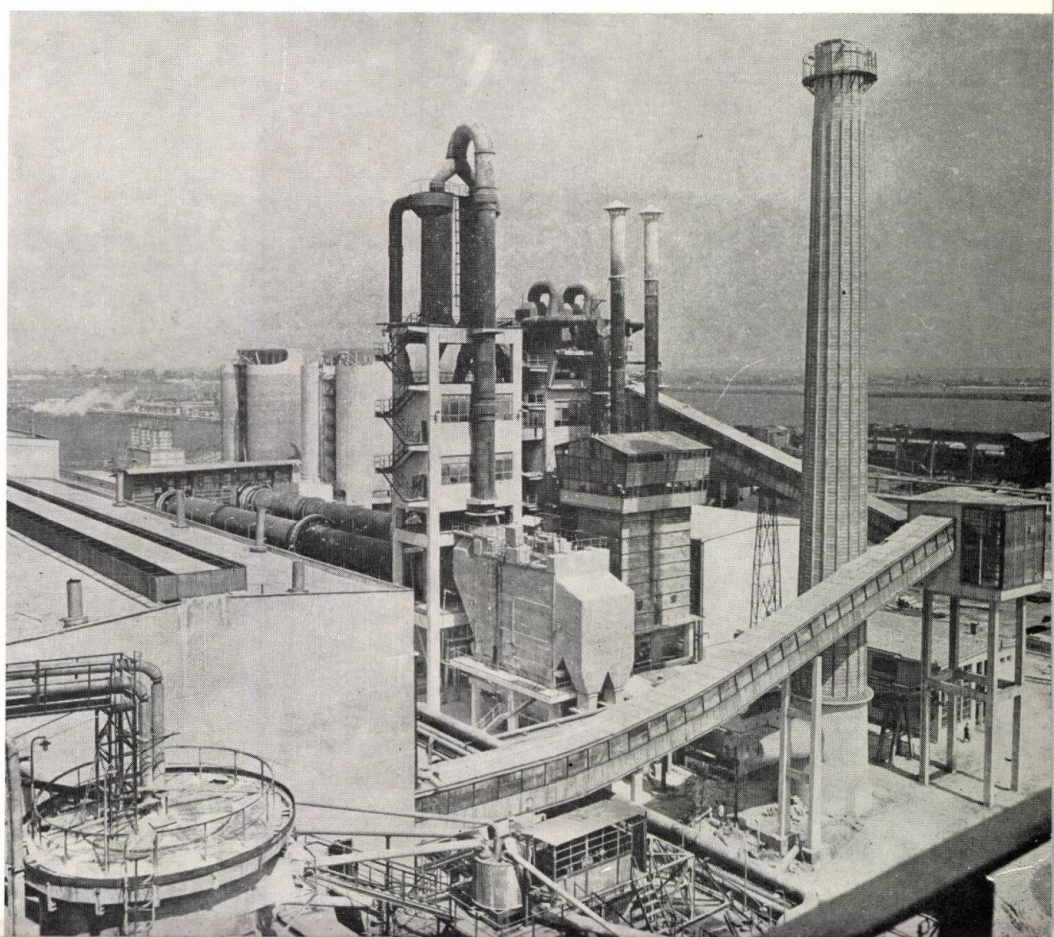
Chimizarea agriculturii prin introducerea îngrășămintelor chimice și a produselor noi pentru combaterea dăunătorilor reprezintă una dintre căile principale ale progresului tehnic în această ramură, și realizările ei se încadrează în efortul general al partidului și statului nostru pentru dezvoltarea și modernizarea bazei tehnice a producției agricole.

În înfăptuirea măsurilor prevăzute pentru dezvoltarea sectorului zootehnic, industria chimică pune la dispoziția agriculturii substanțe chimice pentru hrana animalelor, accelerarea proceselor biologice, profilaxia și terapeutica bolilor la animale (vitamine, antibiotice, produse de sînge etc.). Producerea acestor substanțe de către industria chimică reprezintă azi o necesitate vitală, deoarece extinderea creșterii animalelor se realizează pe baza unor metode tot atît de sistematice și științifice ca și tehnica în industrie. O gamă largă de medicamente sînt furnizate de industria chimică și pentru combaterea epizootiilor.

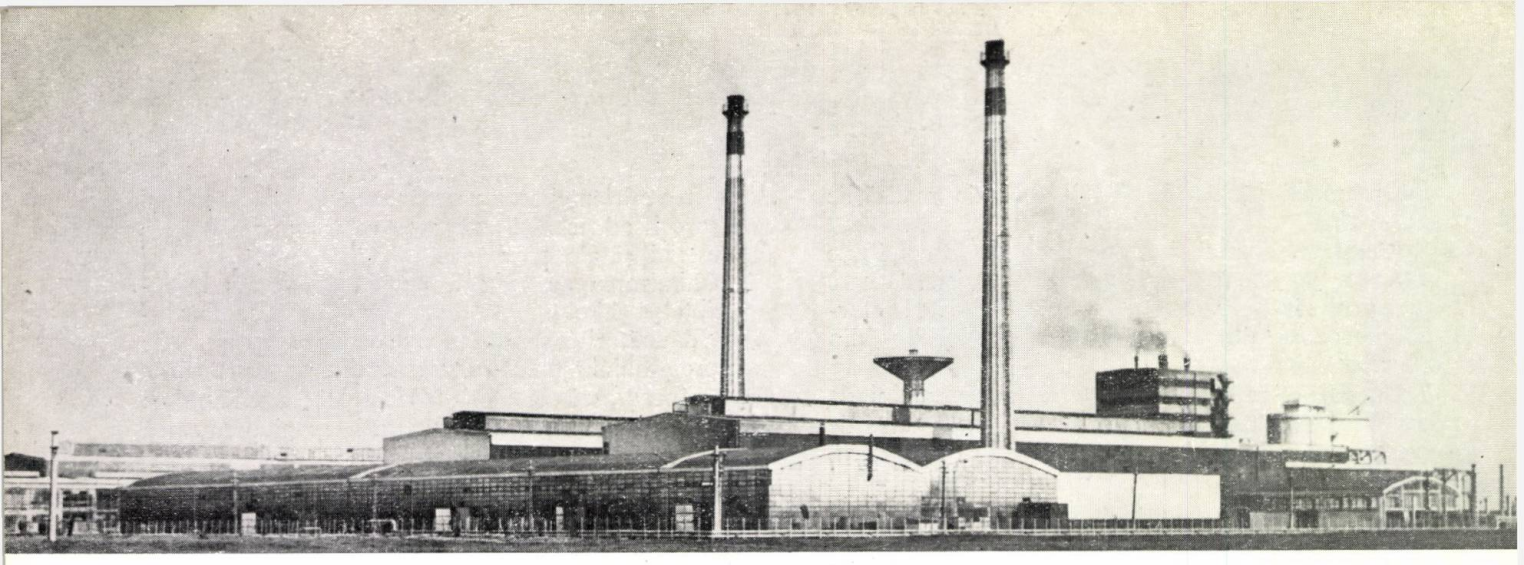
Soluționarea optimă a problemelor ce-i revin industriei chimice în cadrul chimizării agriculturii, va spori contribuția chimiei moderne la creșterea producției agricole, vegetale și animale, la ridicarea agriculturii la nivelul cerințelor crescînde ale economiei naționale.

O subramură importantă a industriei chimice aflată azi în plină dezvoltare este aceea a firelor și fibrelor chimice, ponderea lor în balanța de materii prime pentru industria textilă crescînd mereu.

Aceste produse nu numai că înlocuiesc cu succes lîna, bumbacul, mătasea, dar oferă posibilitatea fabricării unui sortiment mai larg de bunuri de consum



UZINA DE ALUMINĂ — ORADEA. VEDERE GENERALĂ



UZINA DE ALUMINIU — SLATINA. VEDERE GENERALĂ

cu proprietăți estetice, de durabilitate și întreținere superioare.

Dezvoltarea susținută a unei alte subramuri a industriei noastre chimice, și anume aceea a materialelor plastice și rășinilor sintetice a determinat ca în 1968 producția acestora să crească de aproape 11 ori față de 1960.

La aceasta au contribuit proprietățile lor fizico-chimice și mecanice superioare ce conferă posibilitatea unei largi folosiri a acestora în numeroase domenii ale economiei, cum sînt: construcții civile și industriale, electrotehnică și radiotehnică, construcții de mașini, în producția mijloacelor de transport, în construcția de utilaj pentru industria petrolieră etc.

Industria chimică joacă un rol deosebit de mare și în apărarea sănătății oamenilor. Producția de medicamente —, subramură importantă a industriei chimice —, care a crescut de 33 de ori în 1968 față de 1950, realizează o gamă foarte largă de sortimente al căror număr depășește 2 000. Trecerea de la medicamente de extracție animală și vegetală la medicamente de sinteză și antibiotice a constituit un salt în apărarea sănătății populației.

Creșterea continuă a producției de medicamente a dat posibilitate conducerii de partid și de stat de a efectua reduceri succesive de preț la produsele farmaceutice, astfel încît ele să devină accesibile tuturor. În afară de aceasta, în spitale și preventorii medicamentele sînt gratuite, costul lor fiind suportat de stat.

În ceea ce privește calitatea medicamentelor românești, acestea se situează la nivelul celor mai exigente farmacopei de uz internațional.

Dezvoltarea rapidă a întregii noastre industrii, creșterea volumului construcțiilor și ameliorarea permanentă a calității și aspectului bunurilor de larg consum au făcut necesară dezvoltarea producției de lacuri și vopsele, cerneluri de scris și tipărit, a coloranților și detergenților. Se fabrică în prezent 880 de sortimente de lacuri și vopsele, aproape 400 tipuri de coloranți organici și un bogat sortiment de detergenți.

Enumerarea acestor cîtorva aspecte privind contribuția industriei chimice la dezvoltarea și diversificarea celorlalte ramuri ale economiei noastre naționale scoate în relief justețea politicii Partidului Comunist Român, de a continua dezvoltarea unei puternice industrii chimice în cadrul procesului de industrializare socialistă a țării.

Diversificarea și creșterea continuă a producției industriei chimice au permis ca, volumul exportului de produse chimice să crească continuu, el crescînd în 1968 de 46 de ori față de 1950. Numai în perioada 1966—1970 urmează să crească de peste 3 ori față de volumul realizat în perioada șesenalului.

Pentru dezvoltarea în continuare a exportului de produse chimice, trebuie pus un accent deosebit pe creșterea continuă a eficienței exportului, pe asigurarea competitivității lui, luînd măsuri corespunzătoare pentru ridicarea nivelului tehnic și a calității produselor, pe sporirea substanțială a valorii fiecărei unități de marfă exportată.

Obiectivele mari puse de partid și de guvern în fața industriei chimice au deschis un cîmp larg de activitate sectoarelor de cercetare și proiectare. Legătura indisolubilă dintre știință și producție, dintre cercetarea științifică și nevoile construcției socialiste reprezintă cel mai important izvor al forței și progresului tehnic. Etapele parcurse de la primul nucleu de cercetări chimice și pînă la cercetarea organizată de astăzi sînt uriașe.

În afara celor cinci institute de cercetări departamentale și a celor cinci laboratoare centrale de cercetare, s-a organizat o vastă rețea de cercetare pe linia specializării pe profil de întreprinderi, prin organizarea laboratoarelor uzinale de cercetare.

În activitatea de cercetare a Ministerului Industriei Chimice lucrează astăzi circa 4 300 de salariați, din care 2 000 de femei.

Creșterea și diversificarea cercetării au fost stimulate de dezvoltarea industriei chimice și de fondurile financiare alocate cercetărilor, care au crescut an de an, depășind în 1968 suma de 200 mil. lei, respectiv o creștere de circa 3 ori față de 1955.

Întreaga rețea de cercetare creată în cadrul industriei chimice a adus o contribuție esențială la dezvol-

tarea și perfecționarea producției, dintre temele studiate și cercetate în perioada 1955—1968 fiind aplicate în industrie circa 1 000 de teme.

În anul 1968, de exemplu, circa 16% din producția industriei chimice s-a obținut în instalațiile realizate pe baza cercetărilor și proiectelor elaborate în institutele departamentale. Eficiența cercetărilor aplicate s-a manifestat fie prin produsele noi realizate, fie prin asistența tehnică pentru îmbunătățire de tehnologii, punerea în funcțiune a unor instalații s-au introducerea de metode moderne de control.

Institutele departamentale de chimie au obținut o serie de realizări importante, dintre care se menționează: detergenți sintetici de tipul alchil-arilsulfonaților, acetatul și poliacetatul de vinil, o serie mare de coloranți și intermediari pentru obținerea acestora, auxiliari în industria de prelucrare a materialelor plastice, în industria cauciucului, în metalurgie, produse pentru combaterea dăunătorilor în agricultură, noi medicamente și substanțe medicamentoase, substanțe de mare puritate și auxiliari pentru fabricarea tranzistoarelor etc.

Cercetarea aplicativă, dezvoltată în cadrul unităților Ministerului Industriei Chimice, este îmbinată cu cercetarea fundamentală ce se efectuează în cadrul unităților din învățămînt și de la Academie.

Îmbinarea celor două tipuri de cercetări are ca prim scop concentrarea eforturilor acestei activități spre obiectivele cele mai importante ale economiei naționale.

Lucrările cu caracter de originalitate sînt făcute cunoscute specialiștilor din industria chimică atît în cadrul diverselor sesiuni de comunicări științifice, cît și prin revistele de specialitate din țară și din străinătate.

Indicațiile date în Plenara Comitetului Central al Partidului Comunist Român (16—17 decembrie 1968) privind creșterea eficienței cercetării științifice și legarea ei de nevoile practice ale producției sînt de mare însemnătate pentru continua diversificare a industriei chimice. Trebuie să ne ocupăm cu mai multă perseverență pentru transpunerea industrială a rezultatelor obținute în cercetare și concomiten cu aceasta să îndreptăm mai hotărît eforturile cercetărilor pentru fabricarea în țară a unor produse care se mai importă în momentul de față, precum și pentru perfecționarea continuă a procedeelor tehnologice din unitățile noastre chimice.

Cercetarea și producția fiind legate inseparabil unele de altele, crearea condițiilor optime pentru această colaborare constituie unul dintre factorii hotărîtori ca producția să atingă nivelul prevăzut, industria chimică să aducă aportul așteptat la economia generală.

★

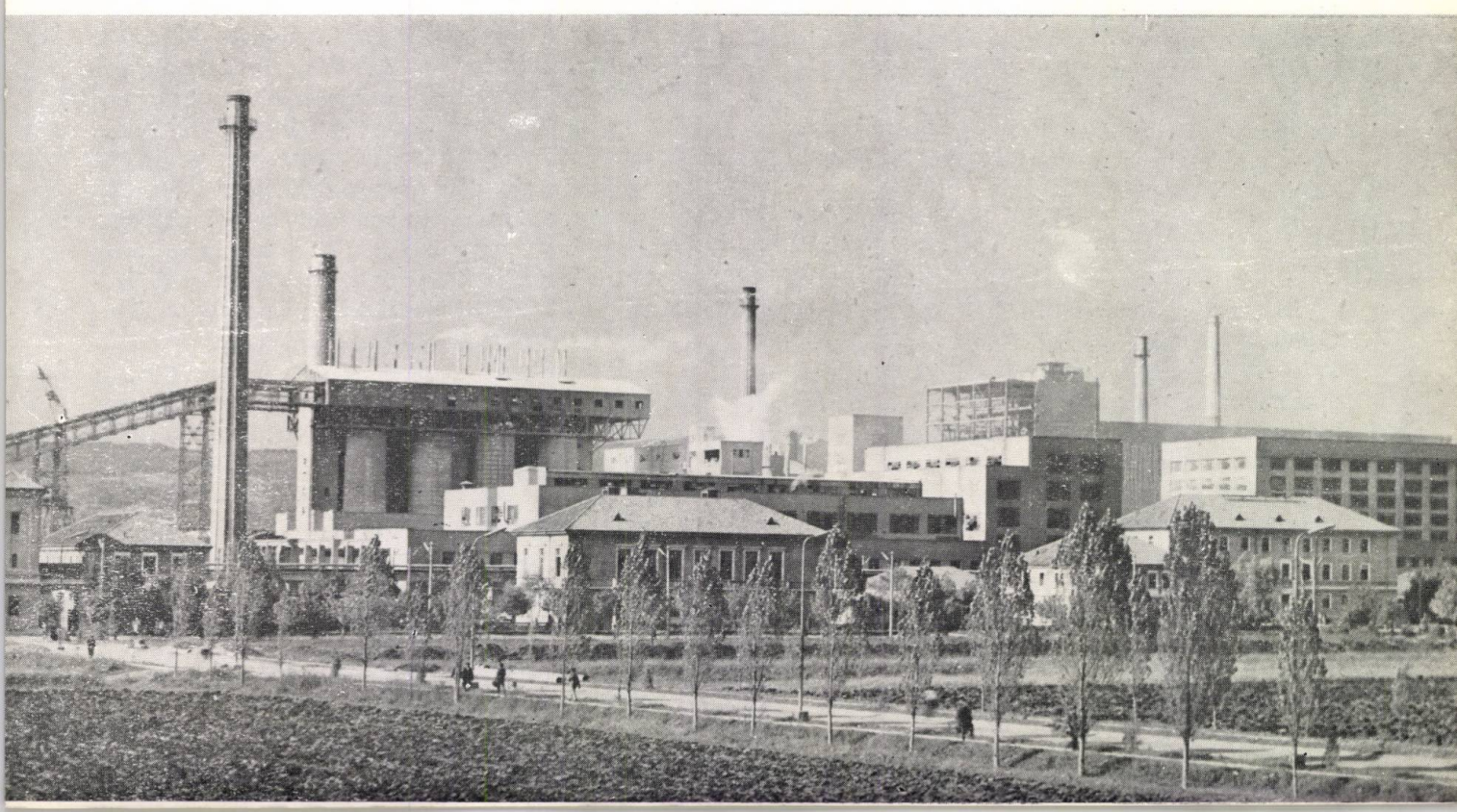
Ritmul rapid de dezvoltare a industriei chimice, intrarea în producție a zeci de combinate, uzine și instalații noi și moderne, cu un înalt grad de mecanizare și automatizare, au pus în permanență în fața conducerii ministerului, problema complexă a unui personal adecvat pentru conducerea proceselor chimice.

Construirea noilor unități chimice a făcut ca numărul muncitorilor să crească în 1968 de 3,4 ori față de 1955, iar cel al maiștrilor, tehnicienilor și inginerilor de 6,7 ori.

De la 31 de absolvenți ai școlilor profesionale de chimie în 1951 și 2 124 în 1960, numărul acestora a crescut la 4 100 în 1968, la care trebuie adăugat și cei circa 1 000 de maiștri și tehnicieni.

În aceeași perioadă de timp, industria chimică a primit 28 137 de absolvenți ai școlilor profesionale, 3 780 de absolvenți ai școlilor tehnice postliceale de

UZINA DE PRODUSE SODICE — GOVORA. VEDERE GENERALĂ



muncitori calificați, 2602 de absolvenți ai școlilor de personal tehnic, 3100 de absolvenți ai școlilor de maiștri. Evident, la aceștia trebuie să se adauge și cei 3 813 ingineri repartizați industriei chimice numai în perioada 1960—1968.

Pentru pregătirea la timp și la un nivel corespunzător al cadrelor necesare noilor uzine, în actualul cincinal s-a prevăzut școlarizarea în rețeaua de învățămînt a Ministerului Industriei Chimice a circa 39 000 de muncitori calificați, 7 000 de cadre medii de specialitate și 3 000 de cadre cu studii superioare.

Numai în anul 1968 Ministerul Industriei Chimice a cheltuit peste 130 mil. lei pentru pregătirea cadrelor și peste 41 mil. lei pentru investiții școlare.

Prin noile capacități de școlarizare puse în funcțiune s-a ajuns ca în anul 1968—1969 să fie cuprins în pregătire în școlile proprii un număr de 22 500 de elevi.

Cadrele selecționate care vor lucra la punerea în funcțiune a noilor instalații în curs de montaj și probe, sînt cuprinse în forme speciale de școlarizare, pe specificul noii tehnologii și instalații, lucrînd efectiv pe instalații similare în funcțiune.

Specializarea în străinătate, a cadrelor cu pregătire universitară, precum și verificarea periodică a cunoștințelor profesionale a muncitorilor calificați, a maiștrilor și a tehnicienilor, constituie alte forme de ridicare a calificării cadrelor din unitățile Ministerului Industriei Chimice.

De altfel, procesul de instruire a personalului de deservire a instalațiilor din uzinele chimice, începînd cu muncitorii și terminînd cu cadrele cu pregătire universitară, este un proces continuu și ca atare, în funcție de condițiile și de cerințele impuse de locul de muncă, nu trebuie întrerupt.

Promovarea și extinderea în ritm accelerat a tehnicii înaintate în industria chimică, perfecționarea continuă a organizării producției și a muncii, precum și ridicarea nivelului calificării cadrelor vor contribui ca la finele anului 1970 productivitatea muncii pe un salariat să crească cu 80% față de 1965, depășindu-se astfel sarcina rezultată din Directivele Congresului al IX-lea al P.C.R.

★

Directivele Congresului al X-lea al Partidului Comunist Român privind planul cincinal pe anii 1971—1975 și liniile directoare ale dezvoltării economiei naționale pe perioada 1976—1980 redau tabloul succint al nivelului actual de dezvoltare a economiei naționale, subliniază aportul și rolul fiecărei ramuri industriale la dezvoltarea armonioasă a întregii economii; stabilește, de asemenea, obiectivele și sarcinile de bază ale dezvoltării economiei naționale în perioada 1971—1980 în vederea consolidării și dezvoltării economiei noastre, temelie trainică pentru un nou și viguros avînt al forțelor de producție, pentru desăvîrșirea construcției socialiste și asigurarea premiselor în vederea trecerii la făurirea societății comuniste.

Locul pe care industria chimică îl ocupă în cadrul acestui impresionant tablou al realizărilor și perspectivei economiei noastre naționale este consecința firească a realizării în țara noastră a unei industrii moderne și diversificate, a unei agriculturi științific organizate, de neconceput fără o puternică industrie chimică.

Cu un volum al producției globale de aproape două ori și jumătate mai mare decît realizările anului 1965, industria noastră chimică se va prezenta la sfîrșitul acestui cincinal cu o structură a producției larg diversificată în cadrul căreia se regăsesc toate subramurile chimiei moderne, capabile să asigure cerințele variate de produse chimice ale celorlalte ramuri ale industriei și economiei.

Profilul complex al industriei noastre chimice existent la finele actualului cincinal constituie o bază solidă de plecare spre un nou avînt, corespunzător cu cerințele de dezvoltare a economiei naționale, ale cărei obiective sînt cuprinse în Directivele celui de-al X-lea Congres al Partidului Comunist Român.

Principiile care vor sta la baza dezvoltării industriei chimice în următorul cincinal conform Directivelor sînt: „Industria chimică trebuie să ocupe un loc principal în dezvoltarea economiei, ținînd seama de materiile prime existente în țară, de cerințele crescînde de produse chimice pentru consumul intern și de posibilitățile de export pe care le creează".

Producția ramurii va fi astfel orientată, încît să asigure treptat necesarul integral de îngrășăminte și alte substanțe chimice pentru agricultură, sortimentele principale de fire și fibre chimice, de cauciuc sintetic, materiale plastice, produse sodice.

Paralel cu creșterea industriei chimice de bază se va dezvolta și diversifica chimia de produse de sinteză fină și de mic tonaj, o industrie proprie de peste 250 de produse auxiliare și catalizatori atît pentru consum intern, cît și pentru export. Se va analiza posibilitatea măririi producției de coloranți, pentru a asigura acoperirea în cea mai mare măsură a nevoilor economiei. De asemenea, o altă sarcină care revine industriei chimice este aceea a dezvoltării și diversificării producției de înlocuitori, pe linia celor mai noi și mai înalte realizări ale sintezei chimice.

La dezvoltarea și modernizarea în continuare a industriei chimice, un rol hotărîtor îl are programul de investiții. Pentru asigurarea ritmului de dezvoltare al industriei chimice de 13—14% prevăzut în Directive, o pătrime din volumul investițiilor industriale va fi alocat industriei chimice.

Aceasta va duce în perioada 1971—1975 la un volum de investiții în industria chimică de peste două ori mai mare decît realizările preliminate pentru

acest cincinal, din care 55% pentru dezvoltarea în continuare a petrochimiei, care va rămîne și în viitor sectorul industriei chimice cu cel mai înalt ritm de dezvoltare. Programul de investiții avut în vedere pentru asigurarea realizării Directivelor, duce la un număr de peste 250 de capacități noi de producție ce trebuie date în funcțiune în perioada 1971—1975.

La amplasarea noilor obiective se va ține seama în primul rînd de utilizarea platformelor industriale existente, care oferă condiții economice superioare în raport cu deschiderea de noi platforme. De asemenea, la alegerea unor noi amplasamente, în special, pentru unități de îngrășăminte chimice, fire și fibre chimice, prelucrări de materiale plastice etc., se va urmări așezarea rațională a acestora față de sursele de materii prime, de căile de transport și de consumatorii produselor, precum și folosirea judicioasă a resurselor de muncă. În felul acesta, industria chimică își va aduce în continuare contribuția la ridicarea economică, socială și culturală a unor noi regiuni ale țării.

La sfîrșitul viitorului cincinal, industria chimică va deveni una din principalele ramuri exportatoare ale economiei noastre naționale, exportul de produse chimice depășind cu 60% pe cel preliminat pentru anul 1970. În structura exportului se va urmări creșterea ponderii produselor cu un înalt grad de prelucrare și pentru care există condiții favorabile de fabricare și posibilități avantajoase de desfacere pe piața externă.

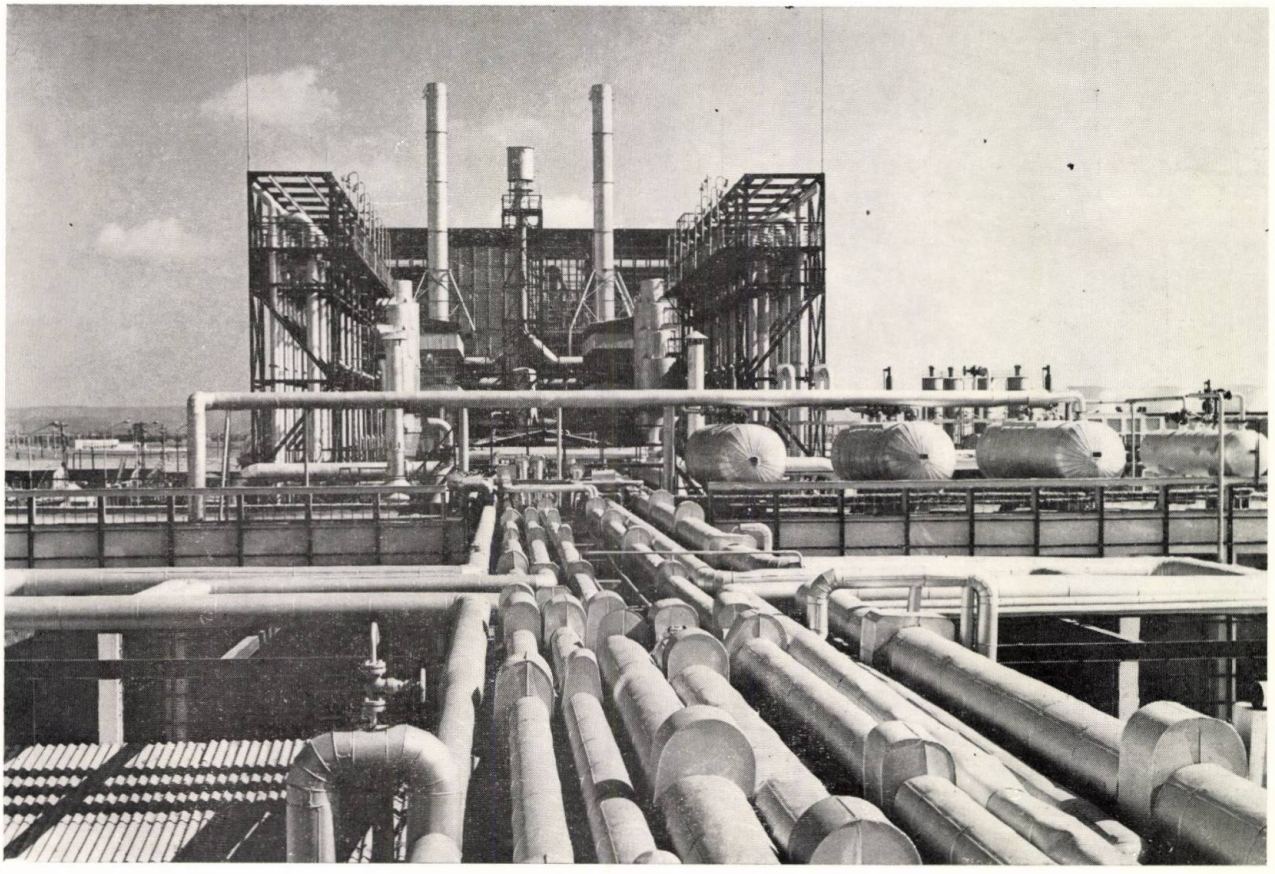
Profilarea unor întreprinderi pentru producția de export, constituie, de asemenea, o preocupare de bază în dezvoltarea industriei chimice în următorul cincinal. În acest scop se are în vedere specializarea unui număr de întreprinderi și instalații de producție destinate exclusiv sau în cea mai mare parte exportului.

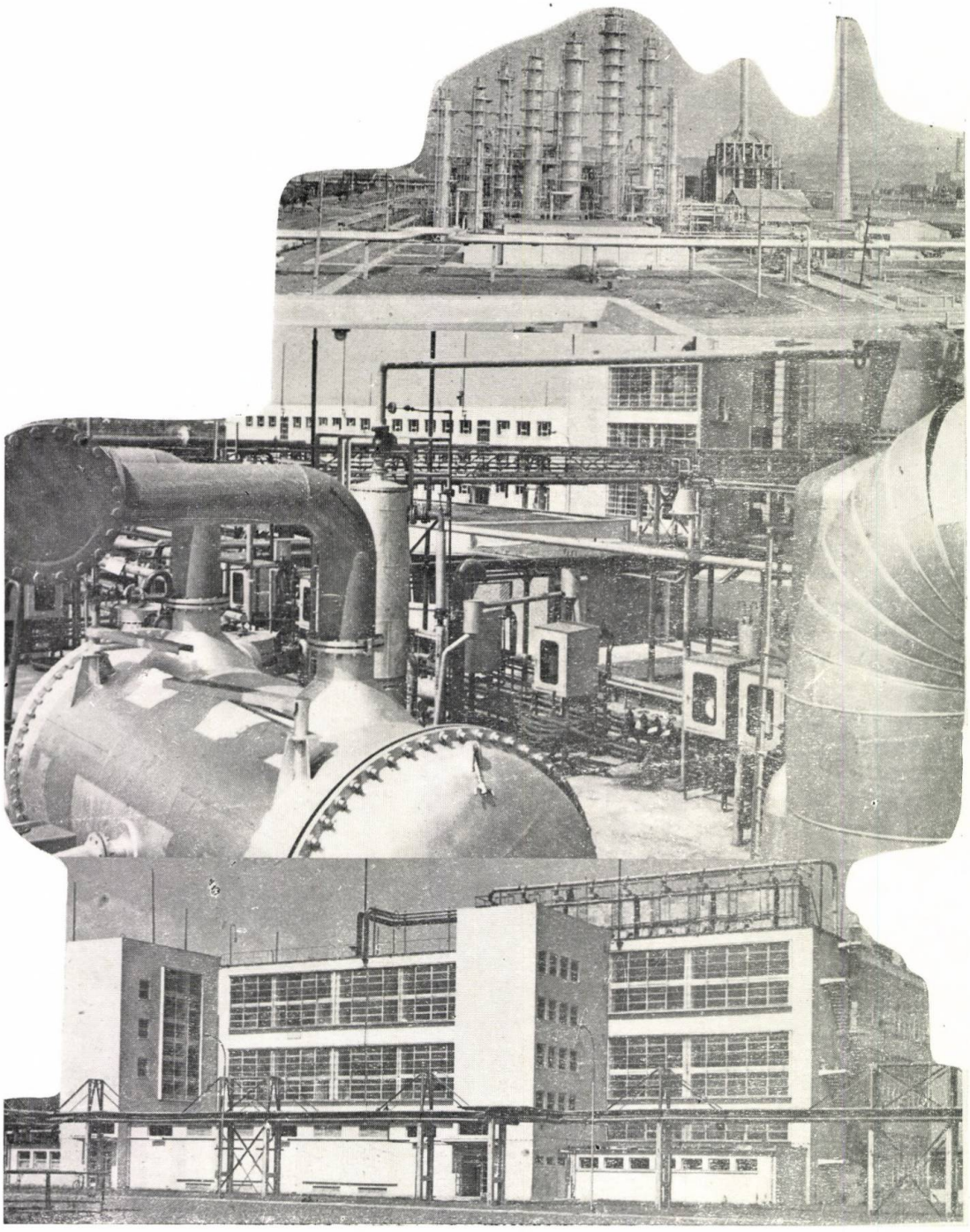
Avînd în vedere nivelul de producție ridicat pe care trebuie să-l realizeze industria chimică în perioada 1971—1975, precum și de sporire a eficienței economice din unitățile acestei importante ramuri —, ca urmare a ridicării continue a nivelului tehnic și calitativ al producției —, o parte însemnată din sporul de producție ce se va realiza în cincinalul viitor se va obține pe seama creșterii productivității muncii.

Asimilarea unei bogate experiențe de către industria chimică în ultimii ani a stimulat activitatea de cercetare, asigurînd un potențial tehnic și uman, cu care această industrie pornește în cincinalul următor.

O mare atenție se va acorda valorificării rezultatelor cercetărilor proprii. Pentru aceasta, urmează ca în perioada 1971—1975 să se construiască circa 80 de instalații pe bază de tehnologii românești, rezultat al cercetărilor efectuate în institutele Ministerului

FABRICA DE NEGRU DE FUM — PITEȘTI





ASPECTE DIN CADRUL GRUPULUI INDUSTRIAL DE PETROCHIMIE — BORZEȘTI

Industriei Chimice. Alte peste 150 de instalații se vor realiza prin reproducerea tehnologiilor existente în țară, completate cu ultimele realizări în domeniul respectiv.

Rezultatele obținute în activitatea depusă de lucrătorii din industria chimică pînă în prezent, dovedesc că există capacitate tehnică și organizatorică de a îndeplini sarcini din ce în ce mai mari și mai complexe.

În înfăptuirea vastului program de dezvoltare a industriei chimice, muncitorii, specialiștii și cercetătorii, toți oamenii muncii din această industrie nu-și precupețesc nici un efort pentru asigurarea progresului neîntrerupt al acestei importante ramuri a economiei noastre, contribuind prin aceasta la înfăptuirea hotărîrilor partidului de industrializare socialistă a țării, la continua întărire a sistemului socialist mondial.

C. D. Nenițescu

ORIENTAREA CERCETĂRII CHIMICE ÎN ȚARA NOASTRĂ

Împlinirea a 25 de ani de la eliberarea țării noastre ne dă prilejul să aruncăm o privire plină de satisfacție și mîndrie asupra realizărilor din acest ultim sfert de veac, ne îndeamnă totodată să ne îndreptăm gîndul nostru spre munca noastră viitoare. Să-mi fie îngăduit să exprim cîteva păreri despre rolul și perspectivele chimiei în țara noastră în viitorul apropiat.

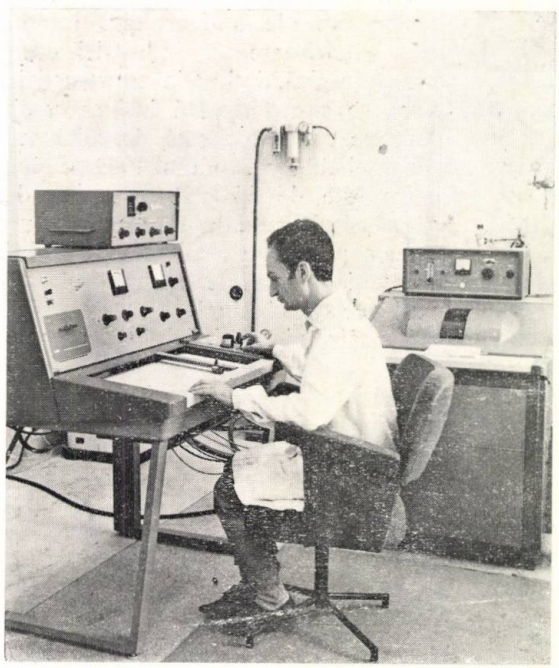
Chimia are o dublă sarcină în viața unei comunități. Prima este transformarea materiilor prime disponibile în țară și unele materii prime importate în bunuri materiale necesare comunității. Sarcina aceasta este îndeplinită de industria chimică propriu-zisă și de industriile conexe: industria petrolului, industria metalurgică, a fibrelor artificiale și altele.

A doua sarcină a chimiei depășește granițele industriei chimice. O ramură a chimiei, chimia analitică, este controlarea universală a calității întregii producții de bunuri, de orice fel. Ea este chemată să se pronunțe asupra calității materiilor prime, a industriilor de orice fel, a semifabricatelor și a produselor lor, a industriei metalurgice, a industriei alimentare și a industriilor bunurilor de consum.

Pe de altă parte, chimia studiază natura solurilor, stabilind culturile cele mai indicate. Ea contribuie la sporirea fertilității solului prin îngrășăminte și prezervează recoltele prin antidăunători. Fără ajutorul chimiei, agricultura modernă este de neconceput, și o mare parte din populația globului ar fi expusă foametei. Chimia controlează puritatea apelor industriale sau potabile; ea este un auxiliar prețios al biologiei și, în special, al medicinei, care se bazează pe chimie atît pentru stabilirea diagnosticului, cît și a metodelor terapice. Chimia are un rol mult mai mare în societatea modernă decît este în general cunoscut marelui public.

Nu încape îndoială că domeniul asupra căruia se întinde jurisdicția chimiei cuprinde aspecte incomparabil mai variate decît al oricărei alteia dintre științele naturii sau dintre ramurile tehnicii. Complicația crește prin faptul că, pentru a-și îndeplini sarcinile cu succes, chimistul trebuie să recurgă, într-o măsură din ce în ce mai mare, la metodele fizicei și la matematică. Astfel, chimia în serviciul omului a ajuns să ocupe, în țările dezvoltate industrial, un loc și un rol important, întrecînd cu mult prevederile cele mai exagerate de acum 50 de ani.

În țara noastră, prin politica economică a partidului comunist s-a acordat încă de la început chimiei o atenție deosebită. Pentru punerea în valoare a resurselor naturale, deosebit de bogate, s-au ridicat pe întreg teritoriul țării mari combinate integrate, axate



CENTRUL DE CERCETĂRI DE CHIMIE ORGANICĂ AL ACADEMIEI REPUBLICII SOCIALISTE ROMÂNIA. ASPECT DIN LABORATORUL DE SPECTROSCOPIE DE REZONANȚĂ MAGNETICĂ NUCLEARĂ

INSTITUTUL DE CERCETĂRI CHIMICE.
INSTALAȚIE-PILOT UNIVERSALĂ
PENTRU ANTIDĂUNĂTORI

pe cele mai variate produse, de la îngrășăminte chimice azotoase și fosfatice la produse clorosodice, produse petrochimice, constituind la un loc bazele unor industrii mai fine, cum sînt acelea de cauciuc sintetic, materiale plastice, fibre sintetice, coloranți, medicamente, antidăunători pentru agricultură și atîtea altele.

Dar realizările de pînă acum, în domeniul industriei chimice, oricît de mărețe ne apar cînd le comparăm cu situația dinainte de 1948, nu sînt decît un început. Industria chimică este în plină dezvoltare, o dezvoltare se poate spune, explosivă. Grăitoare în acest sens sînt cifrele planului cincinal pe anii 1966—1970, conform hotărîrii celui de-al IX-lea Congres al P.C.R. Acest plan prevede o dezvoltare rapidă a tuturor ramurilor hotărîtoare ale industriei energetica, industria metalurgică, industria construcției de mașini etc. Ceea ce caracterizează însă acest plan, și atît mai mult pe cel viitor, este dezvoltarea cu precădere a industriei chimice. În anul 1969 producția industriei chimice este de 34 ori mai mare decît în 1950. La sfîrșitul actualului cincinal peste 50% din sporul de producție realizat se va obține pe seama producției obținute în unitățile construite în cursul acestui cincinal.

Ponderea mare atribuită chimiei în procesul de industrializare socialistă a țării noastre constituie pentru toți chimiștii români un prilej de bucurie și mîndrie patriotică. Ea ridică totodată numeroase probleme, este subiect de adîncă meditație. Este necesar să privim cu luciditate sarcinile ce ne stau în față, pentru a trage maximum de folos din efortul general, consimțit de poporul întreg. Să-mi fie îngăduit să analizez sumar cîteva din problemele cele mai importante care se ivesc în legătură cu ritmul rapid de dezvoltare a industriei chimice în țara noastră.

Vom începe cu laboratoarele uzinale fiindcă acestea sînt cele mai apropiate de producție, cele mai apte să contribuie la ridicarea productivității în industria chimică. În consecință, laboratoarele marilor combinate chimice dispun de cele mai frumoase localuri și sînt dotate cu cele mai moderne aparate.

Laboratoarele uzinale au două sarcini esențiale, cărora ele trebuie să se dedice în întregime. Prima este să îngrijească ca instalațiile să realizeze, calitativ și cantitativ, parametrii de producție proiectați. Este evident că o industrie care nu îndeplinește această condiție este deficitară și necompetitivă pe piața internațională.

O a doua sarcină a laboratoarelor uzinale (dar și a institutelor departamentale) este de a studia neîntrerupt procedeele aplicate actualmente în industria chimică (chiar și acelea care realizează parametrii proiectați), în scopul de a le perfecționa continuu, de a le aduce la cel mai înalt nivel al tehnicii mondiale actuale, eventual de a depăși acest nivel. Acest tip de cercetare, așa-numita cercetare de dezvoltare, constă într-o perfecționare continuă a utilajului industrial, cu scopul de a mări producția, de a îmbunătăți calitatea și de a scădea prețul de cost. Cercetării de dezvoltare i se atribuie, în țările industriale avansate, procentele cele mai mari din totalul sumelor alocate cercetării științifice. Cadrele care activează în această ramură de cercetare sînt selecționate cu grijă și salariate corespunzător.

Chiar atunci cînd din motive obiective, bine fundamentate tehnico-economic, se achiziționează procedee sau utilaje din import, nu este justificată o renunțare la cercetarea proprie a acestor procedee și instalații. Alegerea unui anumit procedeu sau a unui anumit utilaj, dintre mai multe care sînt oferite de firme străine, apoi, mai tîrziu, menținerea în funcțiune în bune condiții a acestor instalații, perfecționarea lor eventuală cer o amplă și aprofundată cunoaștere științifică și o experiență continuă, care nu se pot achiziționa decît prin cercetare proprie. De aceea, în investițiile și în bugetul întreprinderilor, capitolul cercetare trebuie să apară cu un procent corespunzător dificultăților anticipate ale fabricațiilor respective.

Problemele de acest gen nu sînt specifice țării noastre, deși în unele privințe ele au un caracter special. În țările industriale avansate s-au creat firme specializate în inginerie chimică a căror unică îndeletnicire este studiul întreprinderilor, în vederea modernizării instalațiilor existente și a măririi producției. Cred că cea mai bună soluție pentru industria chimică a țării noastre este înființarea în cadrul Ministerului Industriei Chimice a unui colectiv, centru sau institut (numele este indiferent) care să grupeze pe cei mai buni ingineri chimiști. Sarcina principală a acestei unități de cercetare ar fi, pe de o parte, de a aduce instalațiile la producția optimă proiectată, iar pe de altă parte de a introduce perfecționările devenite necesare în urma dezvoltării tehnicii respective.

Apare cert că nu este suficient să se cumpere procedee sau instalații din străinătate, plătind sume mari ca licențe sau know-how. Instalațiile chiar montate în bune condiții se degradează repede dacă nu sînt conduse și operate de un personal competent. Este sarcina învățămîntului superior să pregătească acele cadre de care are nevoie efectiv industria.

Institutele de chimie aplicată depinzînd de Ministerul Industriei Chimice studiază experimental procedee și produse noi, cu scopul introducerii lor în producția industrială. Este necesar să se efectueze asemenea cercetări pentru că atît știința chimică fundamentală,

cît și tehnologia chimică sînt în plină dezvoltare, aducînd la lumină fără întrerupere procedee și produse noi. După un recent raport al prof. F. Westheimer din S.U.A., 40% din produsele chimice ce se găsesc pe piață în momentul de față au fost descoperite sau introduse în ultimii 25 de ani. Dar chiar produsele vechi necesită încă o continuă atenție din partea cercetătorilor, deoarece datorită progresului continuu al științei și al tehnicii se descoperă necontenit procedee noi mai simple și mai ieftine pentru fabricarea lor.

Institutele departamentale de chimie, din țara noastră, au la activul lor o serie de realizări importante, printre care vom menționa: detergenți sintetici de tipul alchilarilsulfonaților, acetatul și poliacetatul de vinil, sulfatiazolul și alte medicamente, o serie de coloranți și de intermediari pentru obținerea acestora și alte cîteva produse.

Fără îndoială că nu se poate evita ca unele procedee foarte delicate și complexe ale marii industrii chimice și petrochimice să fie procurate prin import, spre a profita de experiența unor întreprinderi străine cu reputație bine stabilită în domeniile respective. Dar, nu este mai puțin adevărat că un mare număr de produse, care în momentul de față se importă, ar putea fi fabricate în țară. De asemenea, multe procedee și utilaje importate ar fi putut fi puse la punct, respectiv fabricate în țară, pe baza studiilor efectuate în institutele departamentale și în unele institute ale Academiei. Industria constructoare de mașini trebuie să acorde cea mai mare atenție concepției și realizării utilajelor cerute de industria chimică.

Apare necesar să se reconsidere fundamental metodologia transpunerii în producție a procedeelor studiate în laborator. O primă acțiune ar trebui să fie analiza procedeelor puse la punct în cursul anilor trecuți de diferitele institute și alte unități de cercetare din țara noastră. Va trebui să se selecționeze acele procedee și produse care par mai avantajoase din punct de vedere economic și să se găsească metodele optime pentru industrializarea rapidă a acestor procedee.

Dezvoltarea viitoare a industriei țării noastre este condiționată de introducerea completă și rapidă a metodelor științifice în procesele de producție. Știința și tehnologia progresează necontenit. După cîtva timp, orice instalație este susceptibilă de perfecționare, în ceea ce privește randamentul și calitatea produselor. Pentru a putea folosi patrimoniul științei mondiale, trebuie să ridicăm țara noastră la nivelul țărilor cu știința cea mai avansată, trebuie să contribuim prin creația noastră proprie, originală, la îmbogățirea acestui patrimoniu. Știința aplicată nu poate fi cultivată independent de știința fundamentală. Între ele există infinite legături invizibile.

În cuvîntarea sa ținută în Marea Adunare Națională, în sesiunea din decembrie 1965, tov. Nicolae Ceaușescu, Secretar general al P.C.R. spunea*: „Viața științifică internațională, ca și cea din țara noastră, demonstrează că cercetarea este un proces complex care include două laturi în mod inseparabil. Cercetarea fundamentală, care-și are rolul și importanța sa deosebită în munca științifică generală, contribuind la deschiderea unor orizonturi științifice noi, la lărgirea domeniului cunoașterii atît în științele naturii, cît și în științele sociale, nu poate fi concepută în afara cerințelor vieții practice, ale producției materiale, ale nevoilor societății. Totodată se știe că cercetarea aplicativă a furnizat de nenumărate ori concluzii de importanță teoretică excepțională, a deschis progresului științei perspective nebănuite. Multe din ideile care au revoluționat gîndirea științifică, care au condus la marile descoperiri ale umanității au fost generate de observația concretă, de activitatea practică a cercetătorilor".

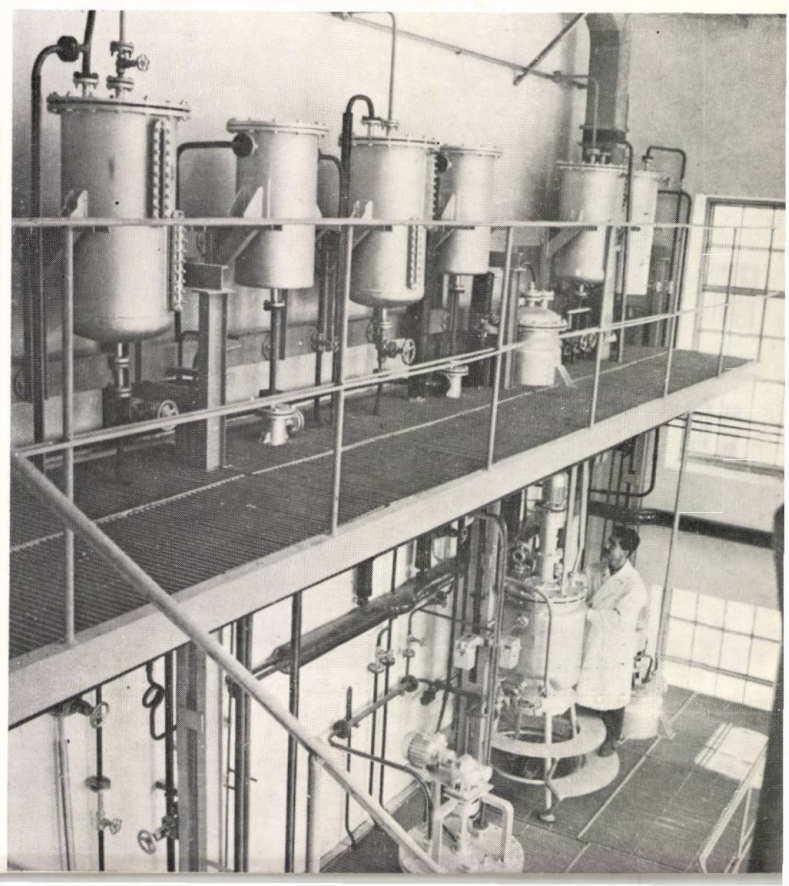
Îmbinarea cercetării aplicative cu cea fundamentală nu îngrădește activitatea celei din urmă. Conștiința rolului social al științei influențează însă profund orientarea viitoare a cercetării care generează știința.

Cercetarea fundamentală constituie sarcina institutelor Academiei și a multor catedre din învățămîntul superior.

Toate științele naturii comportă o serie de probleme situate la granițele cunoștințelor noastre. Scopul cercetării fundamentale este de a împinge granițele cunoștințelor noastre în domeniul necunoscutului. A întreprinde „cercetări" care nu ne învață nimic nou, al căror rezultat poate fi prevăzut pe baza cunoștințelor actuale, este o activitate inutilă, ce trebuie descurajată.

Pe de altă parte, utilitatea cercetării fundamentale sau a rezultatelor ei nu este întotdeauna evidentă din primul moment. Ba de multe ori cu cît un fenomen descoperit recent este mai nou, mai diferit de cele știute pînă în prezent, cu atît aplicațiile sale în practică apar mai puțin clare. Experiența a arătat însă că,

INSTITUTUL PETROCHIM — PLOIEȘTI.
LABORATOR



* Ed. Politică, 1965, p. 23.

mai curînd sau mai tîrziu, toate rezultatele cercetării fundamentale servesc în practică. Atingerea unui anumit scop practic imediat nu poate și nu trebuie, deci, să fie preocuparea de căpetenie a cercetătorului antrenat în cercetarea fundamentală.

Cercetarea fundamentală trebuie cultivată în țara noastră și din alt motiv important, și anume: cele două forme principale de cercetare, cea fundamentală și cea aplicativă, formează un tot indivizibil și dezvoltarea uneia fără alta este de neconceput. Cele două forme de cercetare se comportă ca vase comunicante. Nu poate fi atins un nivel înalt într-unul din compartimente, dacă el este scăzut în celălalt.

Așa cum a arătat tov. Nicolae Ceaușescu în cuvîntarea citată: „cercetarea este un proces complex, care include două laturi în mod inseparabil".

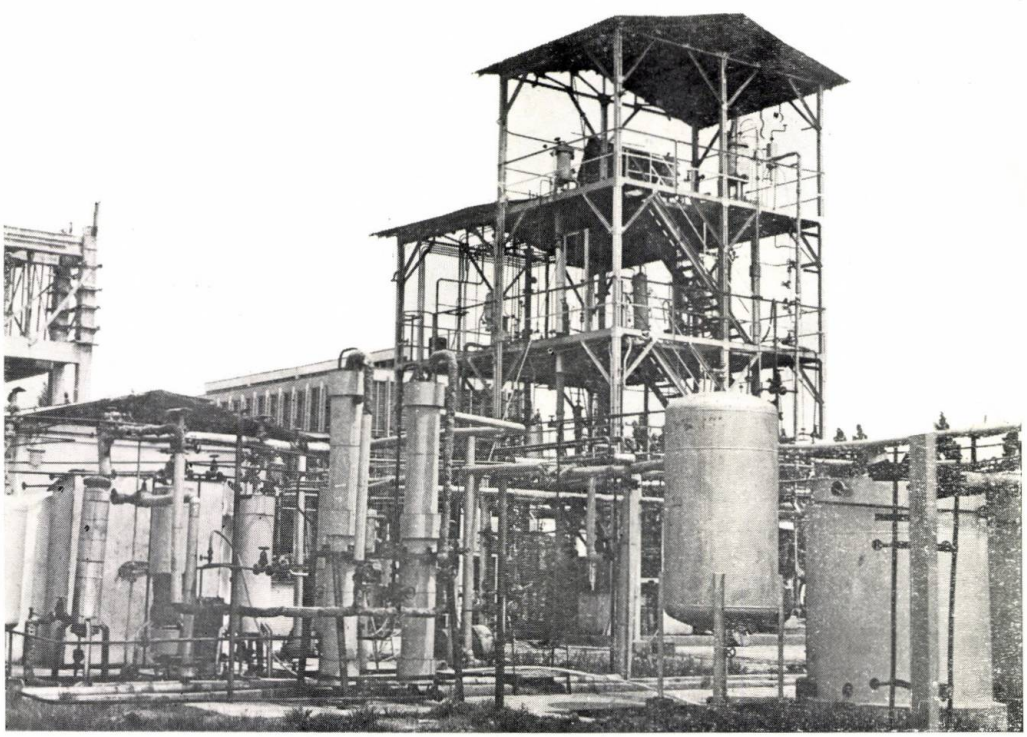
Menținerea interesului științific și a unui nivel de cunoștințe ridicat, în masele largi ale populației, exploatarea ideilor noi, a tehnicilor de lucru noi, prevederea liniilor de dezvoltare viitoare a științei și tehnicii sînt tot atît de necesare producției ca punerea la punct a noi procedee industriale. Curiozitatea nestăpînită pentru cunoașterea fenomenelor naturale, neliniștita goană după nou, la fel de chinuitoare ca nevoia de frumos a omului, sentimentul de a participa la o aventură unică, colectivă, a minții omenești sînt forțe motoare puternice nu numai în procesul cunoașterii, dar și în al producției.

★

Am încercat în cele de mai sus să definim sarcinile celor trei forme de cercetare, cu exemplificare din domeniul chimiei și să arătăm caracterul complex și unitar al cercetării științifice. Dacă ar mai exista o îndoială asupra utilității cercetării științifice, sumele imense investite în aceste activități în alte țări ar trebui să spulbere orice dubiu.

Experiența proprie, alături de exemplul țărilor străine, ne arată că o dezvoltare a industriei, așa cum ea este prevăzută în țara noastră, cere o dezvoltare corespunzătoare a cercetării de toate felurile. Numai în ziua cînd vom fi convinși că cercetarea și producția sînt inseparabil legate între ele, cînd vom crea condițiile optime pentru această colaborare, producția va atinge nivelul prevăzut, industria chimică va aduce aportul așteptat la economia generală.

De modul cum vom ști să rezolvăm această importantă problemă depinde viitorul țării noastre. La problemele noi ridicate de dezvoltarea economică și culturală a țării noastre trebuie să găsim soluții noi.



INSTITUTUL PETROCHIM PLOIEȘTI. STAȚIE-PILOT

Gh. C. Suciu

ASPECTE ÎN DEZVOLTAREA INDUSTRIEI DE PRELUCRARE A ȚIȚEIULUI DIN ROMÂNIA ÎN ULTIMII 25 DE ANI

În economia Republicii Socialiste România, petrolul ocupă o poziție de o importanță deosebită prin contribuția sa la dezvoltarea întregii industrii, căreia îi livrează combustibili, lubrifianți și materii prime petrochimice, și prin aportul său la balanța comercială de plăți, rezultat din exportul de produse petroliere. Valorificarea întregii producții de petrol, de peste 13 mil. t/an, se face prin prelucrarea în rafinării proprii, la export livrîndu-se numai produse petroliere sau produse chimice finite.

Industria modernă de prelucrare a petrolului este o industrie chimică.

Atributul acesta i-l conferă nu atît faptul că o proporție mereu crescîndă a produselor sale constituie materii prime pentru industria organică și anorganică de sinteză, cît mai ales caracterul proceselor care îi determină profilul.

În rafinăriile moderne, procesele majore sînt bazate pe reacții chimice catalitice și termice, care sînt efectuate în instalații proiectate și exploatate prin aplicarea principiilor de inginerie chimică. Luînd drept criteriu productivitatea proceselor catalitice, prelucrarea țițeiului contribuie cu peste 50% la producția întregii industrii chimice și poate fi considerată ca cea mai importantă ramură a ei.

Compoziția petrolurilor românești a variat cu timpul după locația cîmpurilor de producție și adîncimea de extracție. Aceste variații nu au fost însă atît de importante, încît să influențeze sensibil proprietățile fundamentale ale produselor sau ca să impună metode speciale de prelucrare pentru obținerea anumitor calități de utilizare.

Petrolurile românești se caracterizează printr-un conținut scăzut în sulf (0,2—0,4%), în azot (0,1—0,2%) și în oxigen (0,2—0,5%). Proporția în metale grele este, de asemenea, redusă, variind în medie între 0,2 și 1,0 p.p.m. pentru vanadiu, 0,2 și 1,0 p.p.m. pentru cupru, 0,1 și 40 p.p.m. pentru nichel. Volatilitatea țițeiului și spectrul de distribuție al atomilor de carbon pe structuri sînt ilustrate în figura 1.

În linii mari, țițeiurile românești constituie o materie primă excelentă pentru prelucrare la nivelul cerințelor tehnice de calitate prezente și a celor care se estimează pentru viitorul previzibil.

Fracțiunile ușoare din țițeiurile românești sînt valoroase pentru reformarea catalitică atît sub aspectul distribuției producției de aromatice, cît și al relației cifră octanică — randament; fracțiunile medii permit obținerea ușoară a combustibililor pentru motoare cu reacție și motoare diesel; reziduurile primare și cracate au un conținut redus de sulf (sub 0,5 și 0,8%), ceea ce constituie o calitate deosebit de importantă avînd în vedere influența pe care o are asupra poluării atmosferei; fracțiunile grele se pretează la obținerea uleiurilor industriale medii și a uleiurilor de motoare cu indice de viscozitate ridicat.

Aceste calități au fost puse în valoare progresiv, pe măsura evoluției proceselor de prelucrare și a stringenței specificațiilor de calitate a produselor.

În dezvoltarea prelucrării petrolului în țara noastră, în ultimii 25 de ani, se pot distinge trei etape caracteristice: prima are ca specific lucrările de reconstrucție ale rafinăriilor distruse prin bombardamentele din timpul războiului și ar putea fi cuprinsă între anii 1945—1949; a doua etapă care ar putea fi încadrată în perioada 1950—1959, se caracterizează prin lucrări efectuate pentru mărirea capacităților de prelucrare a rafinăriilor și marchează începuturile introducerii proceselor moderne; a treia perioadă, după 1960, se distinge printr-un efort intens de a

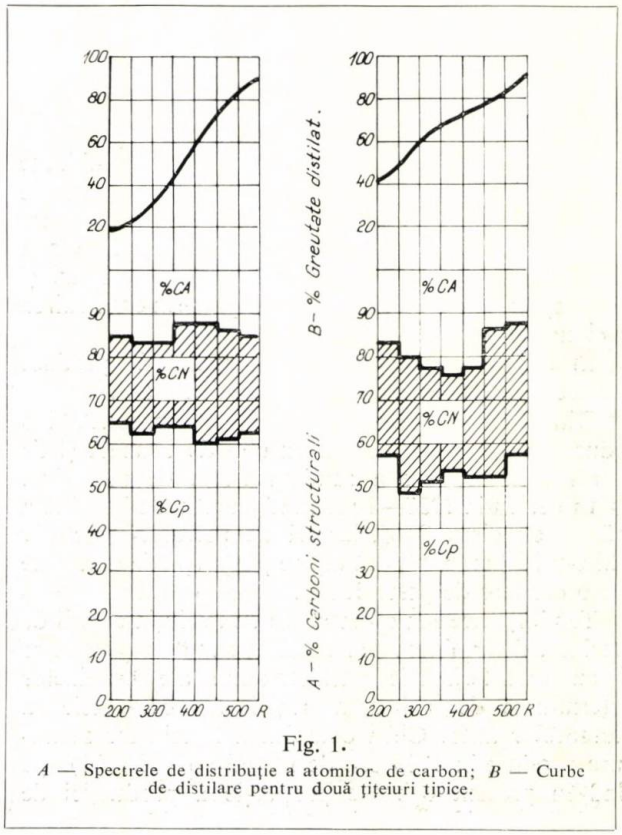


Fig. 1.

A — Spectrele de distribuție a atomilor de carbon; *B* — Curbe de distilare pentru două țițeiuri tipice.

îmbunătăți procesele existente și îndeosebi de a introduce noi procese la nivelul tehnicii mondiale și ca un obiectiv specific de a imprima o dinamică vie profilului petrochimic al rafinăriilor.

Evoluția și etapizarea profilului rafinăriilor, a producției și a investițiilor aferente s-au realizat în conformitate cu directivele partidului și cu prevederile planului de stat pentru dezvoltarea economiei naționale.

În etapa de reconstrucție a rafinăriilor, în care în condițiile unei crize permanente de materiale, de utilaj și de timp, instalațiile au fost refăcute la un nivel de tehnicitate și productivitate superior perioadei antebelice, a apărut necesitatea de a cerceta, de a proiecta și de a construi prin forțele proprii. Rezultatele obținute au creat încredere în propriile lucrări și au determinat înființarea primelor nuclee de cercetare, proiectare și construcție care extinse și încadrate într-o activitate planificată, au avut un rol hotărîtor în dezvoltarea ulterioară a industriei.

Etapei de reconstrucție a rafiinăriilor i-a urmat etapa de mărire a capacității de prelucrare a instalațiilor în pas cu ritmul creșterii producției de țiței.

În perioada aceasta s-au construit și dat în funcțiune unitățile de fabricare a uleiurilor de motoare prin procese de solventare cu furfurol, dezasfaltare cu propan și deparafinare cu metiletilcetonă. În scurt timp, producția de uleiuri de motoare cu indice de viscozitate ridicat a crescut la aproape 25 de ori producția anuală antebelică.

Rațiuni economice și sociale au dus la decizia de a construi rafinăriile din Moldova la Dărmănești și în orașul Gheorghe Gheorghiu-Dej. Acestea sînt primele rafiinării proiectate integral în țara noastră. Rafinăria din orașul Gheorghe Gheorghiu-Dej cuprinde în schema ei primele instalații de cracare catalitică în strat fluidizat.

Rafinăria a fost concepută pe profil de combustibili cu cifră octanică ridicată, cu posibilitatea de a fi dezvoltată pe producția de materii prime pentru industria petrochimică.

S-a adoptat astfel ideea creării unor combinate petrochimice complexe, cărora rafinăriile să le livreze materiile prime pentru prelucrare.

Concepția aceasta a fost concretizată în etapa după 1961 prin extinderea rafinăriei de la Brazi și din orașul Gheorghe Gheorghiu-Dej și prin construirea unei noi rafinării la Pitești.

În tabela 1 sînt redate randamente de produse comerciale uzuale obținute în ultimii 30 ani.

Din datele consemnate în tabela 1 se constată o reducere continuă a randamentului de benzină și de petrol și o creștere a randamentului de motorine.

În perioada 1938—1968 randamentul de benzină a scăzut, cu circa 20%, iar cel de petroluri (inclusiv white-spirit) cu 60%, în timp ce proporția de motorine are o creștere de peste 130%.

Tendința aceasta corespunde cu evoluția cererii de produse, determinată de „dieselizarea" transporturilor și cu caracteristicile antidetonante ale benzinelor determinate de ridicarea ratiei de compresie a motoarelor auto. Cifra octanică a benzinelor secundare produse în 1959 era de numai 65—70 (F 1), pe cînd în prezent o mare proporție a producției de benzină are cifra octanică (F 1) peste 90.

Tabela 1

RANDAMENTUL PRINCIPALELOR PRODUSE PETROLIERE OBȚINUTE ÎN RAFINĂRII

— % față de țițeiul prelucrat —

	1938	1950	1955	1960	1965	1968
Benzine	24,6	29,9	25,5	24,7	20,0	19,5
Petroluri	17,4	12,7	13,2	11,4	7,8	7,0
Motorine	13,8	14,6	15,7	21,0	29,3	32,3
Păcură	35,8	33,0	37,4	33,8	29,1	24,8
Uleiuri minerale	1,0	2,5	1,5	2,8	4,0	4,4
Bitum de petrol	1,1	1,8	1,3	2,2	2,8	3,2
Parafină	—	—	0,1	—	—	0,3
Cocs de petrol	—	—	0,3	—	—	1,1

Creșterea cu peste 300% a producției de uleiuri trebuie raportată în cea mai mare parte la fabricarea uleiurilor de motoare și uleiurilor speciale. Aceasta explică de asemenea, creșterea importantă a proporției de parafină. Majorarea producției de bitum a fost dictată de campaniile susținute de construcție a șoselelor asfaltate.

În examinarea acestor randamente trebuie ținut seama de faptul că tonajul de țiței prelucrat a crescut din 1944 pînă în prezent, de la 3,1 la peste 14 mil. t/an.

Evoluția adîncirii prelucrării în vederea măririi randamentelor de produse valoroase și pentru îmbunătățirea calității acestora la nivelul cerințelor de funcționare a utilajelor moderne și de asigurare a competitivității pe piața externă sînt ilustrate în tabela 2.

În afară de datele privitoare la structura rafinăriilor redate în tabela 2 este de reținut, îndeosebi, indicele de complexitate mediu. Prin introducerea pe scară largă a proceselor moderne de prelucrare secundară, indicele de complexitate mediu al rafinăriilor a crescut în ultimii 25 de ani de la 2,0 la 6,9. Valorificarea relativă a țițeiului s-a majorat în aceeași perioadă de la indicele 159 (în raport cu anul 1948) la 220.

O caracteristică dominantă, nouă, a prelucrării țițeiului este ritmul susținut de dezvoltare a profilului petrochimic. În tabela 3 sînt consemnate tonajele de materii prime pentru chimizare, livrate de industria prelucrării țițeiului.

Din tabela 3 se constată că producția de materii prime pentru industria petrochimică s-a dezvoltat numai după anul 1960. La producția totală de

Tabela 2

STRUCTURA PRINCIPALELOR PROCESE TEHNOLOGICE DE PRELUCRARE DIN RAFINĂRII

— % față de distilarea primară —

	1938	1948	1960	1965	1969
Distilare primară	100	100	100	100	100
Distilare în vid	3,1	5,4	9,6	20,0	21,0
Cracare termică	22,4	24,8	28,3	25,2	18,6
Cocsare	—	—	0,6	5,9	5,5
Cracare catalitică	—	—	1,5	3,7	11,6
Reformare catalitică	—	—	—	9,0	13,4
Hidrofinare motorină	—	—	—	6,5	8,5
Fracționare gaze și gazolină	—	—	—	8,6	7,4
Fabricare uleiuri minerale	1,2	2,2	2,8	4,0	4,1
Fabricare bitum	1,1	1,5	2,2	2,8	4,0
Indicele de complexitate al rafinăriilor	2,5	2,0	4,2	6,2	6,9

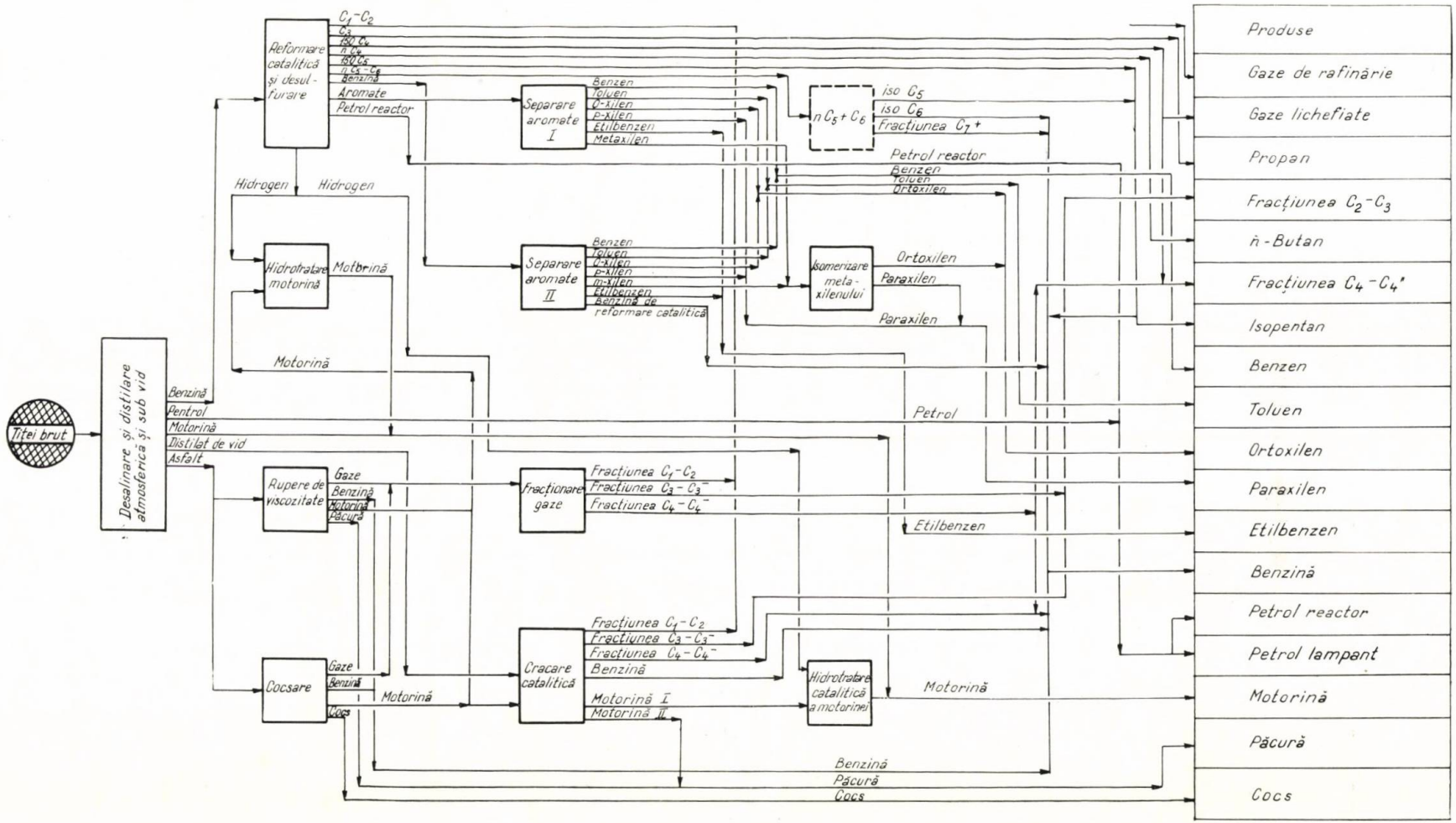


Fig. 2. — Schema de principiu a Rafinăriei Brazi

Tabela 3

LIVRĂRILE DE PRODUSE PETROLIERE CA MATERII PRIME PENTRU INDUSTRIA PETROCHIMICĂ

— mii t/an

	1960	1965	1968	1969	1970 plan	1975 prevederi
Gaze pentru chimizare	—	210	266	280	340	560
Hidrocarburi aromatice	—	45	90	95	157	266
Fracțiuni de benzină și petrol	—	10	50	300	420	980
Extracte aromatice de ulei și motorină	—	20	65	70	140	217
Alte produse petroliere	10	10	20	35	50	200
Total	10	295	491	780	1 107	2 223

circa 430 mii t/an în 1966 și 780 mii t/an în 1969, aromaticele contribuie cu circa 1/3, iar alcanele și alchenele cu circa 2/3. Raportînd aceste cifre la prelucrarea de țiței se obține în 1966 o producție de circa 3,3%, iar în anul 1969 de circa 5,3% materii prime pentru industria petrochimică. Aceste procentaje medii se compară favorabil cu acelea ale rafinăriilor din țările cele mai avansate industrial.

Una din rafinăriile noi produce materii prime pentru industria chimică în proporție de peste 11% asupra țițeiului prelucrat. În figura 2 este redată principial schema de prelucrare a unei rafinării moderne din țara noastră.

Dezvoltarea rafinăriilor în țara noastră a fost determinată de:

— Concentrarea prelucrării într-un număr redus de rafinării și dotarea acestora cu unități cu productivitate mare. În 25 de ani, numărul rafinăriilor s-a redus la 50%, iar capacitatea lor de prelucrare a crescut de 3 ori, ajungînd la o valoare medie de circa 1,7 mil. t/an. Una dintre instalațiile de distilare primară prelucrează o cantitate de țiței egală cu cantitatea totală prelucrată în țară în anul 1944.

— Centralizarea controlului instalațiilor și integrarea operațiilor.

— Contribuția avută de Institutul de cercetări de prelucrare a țițeiului și îndeosebi de Institutul de proiectări de instalații petroliere (I.P.I.P.). Noile rafinării, dintre care una prevăzută să prelucreze țițeiuri sulfuroase și o mare parte a extinderilor rafinăriilor existente au fost proiectate de I.P.I.P. S-au proiectat de I.P.I.P. și construit rafinării și instalații pentru India, R. P. Chineză, R. D. Germană, precum și pentru alte țări cu un grad înaintat de dezvoltare tehnică.

— Contribuția în formarea cadrelor inginerești a Institutului de petrol, gaze și geologie, care în cei 20 de ani de la înființare a educat și a conferit titlul de inginer în prelucrarea țițeiului la aproape 1 000 de specialiști, dintre care circa 10% sînt cetățeni străini.

Un aport hotărîtor în realizarea acestor lucrări au avut organizațiile Ministerului de Construcții pentru Industria Chimică și Rafinării și Ministerul Construcțiilor de Mașini.

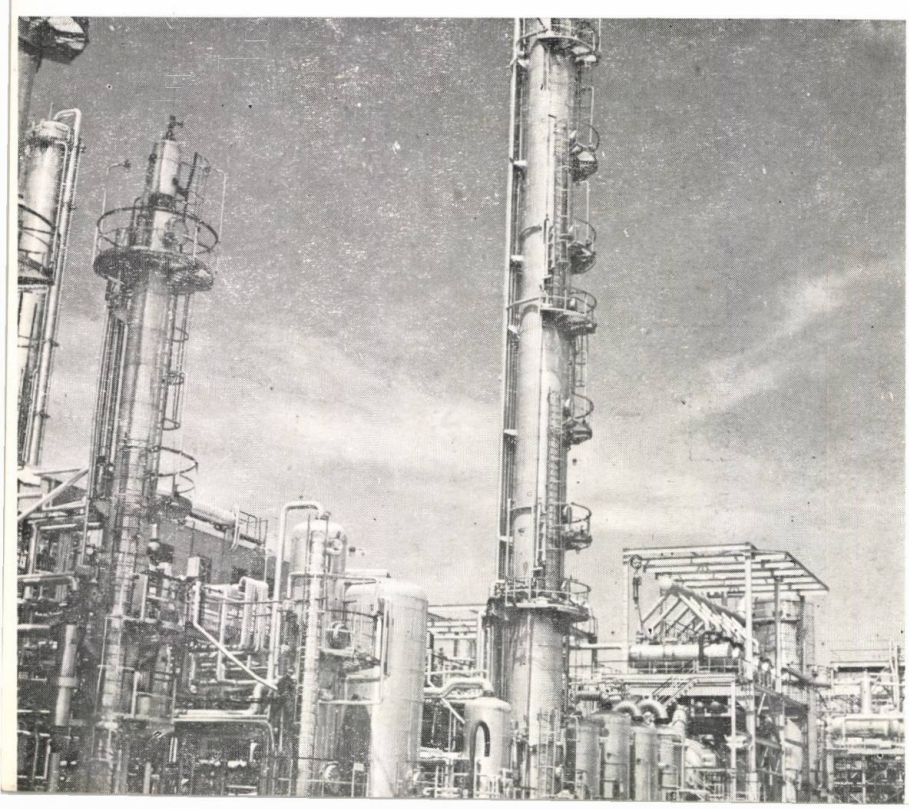
Dezvoltarea industriei de prelucrare a țițeiului schițată în proiectele planurilor de dezvoltare pentru cincinalul următor și în planurile de perspectivă își va menține în continuare dinamica ridicată și orientarea spre producția de materii prime pentru industria chimică.

În legătură cu aceasta se poate observa că dezvoltarea rafinăriilor moderne va continua să fie dominată de marile unități ale proceselor catalitice de cracare, reformare, aromatizare, izomerizare, alchilare, hidrofinare, hidrocracare etc., de extindere a operațiilor unitare de inginerie chimică care stau la baza proiectării și exploatării lor, și de lucrări bazate pe cercetarea operațiilor prin introducerea automatizării și a mașinilor electronice de calcul.

Producția de materii prime pentru industria petrochimică va continua să definească din ce în ce mai pregnant profilul rafinăriilor.

Distincția tehnologică între rafinării și marea industrie organică de sinteză și chiar între unele domenii ale marii industrii anorganice tinde să dispară. Astăzi, noțiunea de integrare va evolua spre un sens foarte larg, a cărui exploatare rațională și consecventă poate duce, cu timpul, la simplificări considerabile în cercetare și proiectare, la economii importante în investiții, la creșterea productivității muncii și la reducerea prețului de cost, în condițiile obținerii unor produse de calitate competitivă pe piața mondială.

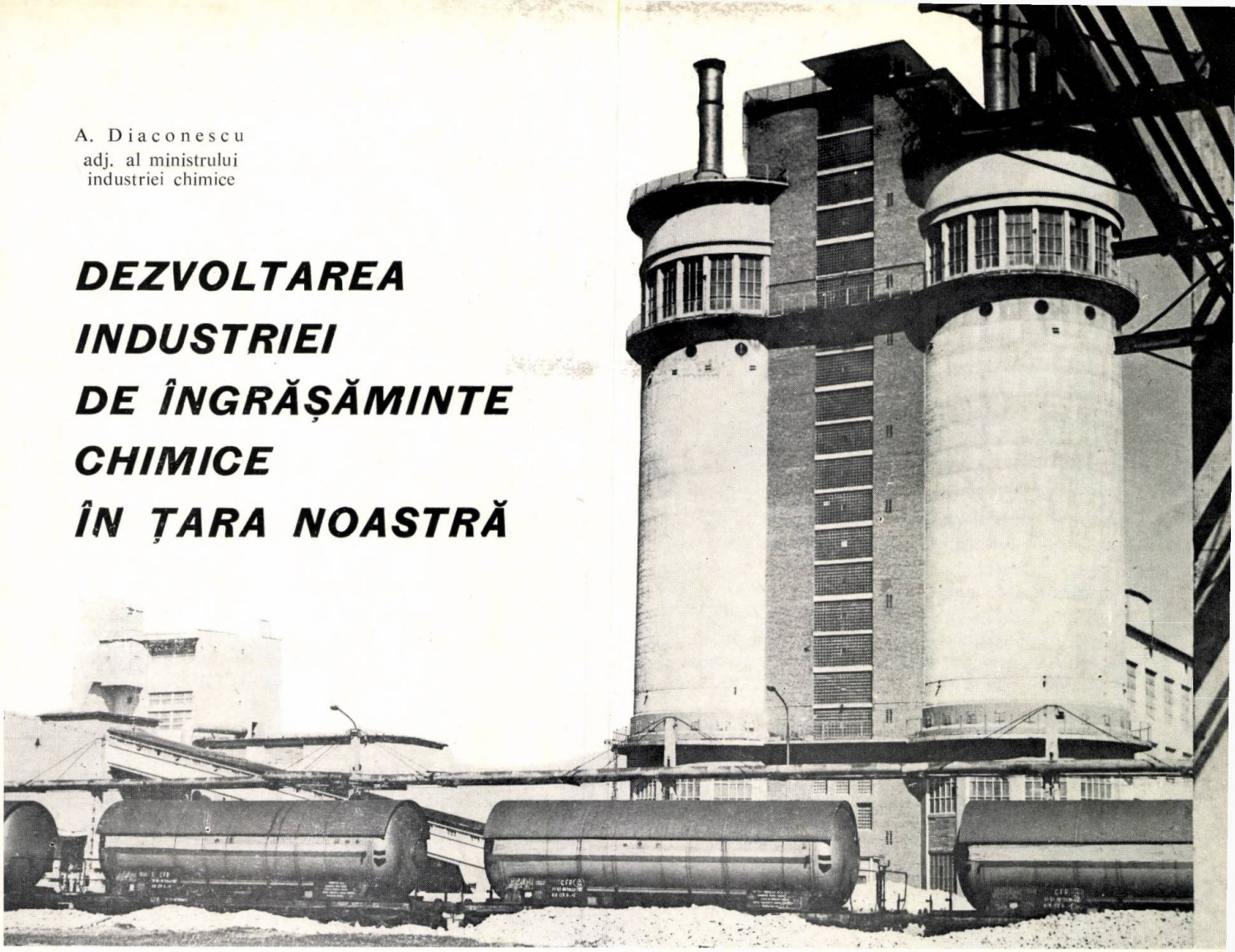
Directivele partidului, concretizate recent prin crearea de grupe industriale, trebuie interpretate prin aceste potențialități ale integrării.



COMBINATUL PETROCHIMIC — PITEȘTI. VEDERE PARȚIALĂ

A. Diaconescu
adj. al ministrului
industriei chimice

DEZVOLTAREA INDUSTRIEI DE ÎNGRĂȘĂMINTE CHIMICE ÎN ȚARA NOASTRĂ



COMBINATUL CHIMIC — FĂGĂRAȘ.
TURNURI DE GRANULARE AZOTAT DE AMONIU

Dezvoltarea continuă a industriei de îngrășăminte chimice, care să asigure baza materială pentru intensificarea procesului de chimizare a agriculturii, constituie o preocupare permanentă în cadrul dezvoltării industriei chimice. Programul de dezvoltare și sortimentul îngrășămintelor rezultă din necesitățile agriculturii, căreia industria îngrășămintelor i se subordonează.

Pe plan mondial, producția de îngrășăminte chimice marchează, față de celelalte sectoare, unghiul de ascendență cel mai accentuat, ca urmare a obținerii de eficiențe economice maxime.

Dacă în anul 1955, producția mondială de îngrășăminte chimice era de circa 20 mil. t, în anul 1962 a ajuns la 30,6 mil. t, iar în anul 1964 la circa 50 mil. t. Se prevede ca în anul 1975 să se ajungă la 100 mil. t, iar în anul 1980 la 135—170 mil. t.

Dintre cele trei elemente principale: azot, fosfor, potasiu, folosite ca îngrășăminte, azotul determină cea mai puternică creștere a producției, avînd o influență calitativă asupra plantelor. Totuși, efectul final al îngrășămintelor depinde de existența în cantitățile necesare a tuturor celorlalte elemente nutritive, de unde reiese și necesitatea stabilirii unui program corect echilibrat de întrebuințare a îngrășămintelor, în funcție de cerințele sectorului agricol.

Consumul diferitelor sortimente de îngrășăminte a evoluat mult, în prezent, pe plan mondial, existînd tendința justificată de considerente economice, către:

— folosirea îngrășămintelor cu conținut ridicat în substanță activă (uree, superfosfat concentrat ș.a.);

— folosirea îngrășămintelor complexe (în special fosfați de amoniu, nitrofosfați);

— folosirea îngrășămintelor lichide.

Ca orientare în alegerea sortimentelor, după statistica O.N.U., consumul îngrășămintelor cu azot va fi în anul 1971 de 40% din totalul îngrășămintelor, din care ureea va marca 21%, deci, în continuare, la îngrășămintele cu azot se va merge pe sortimentele cu concentrație mărită în azot, precum și pe îngrășămintele complexe.

Îngrășămintele simple, ca: sulfatul și azotatul de amoniu și superfosfatul simplu, vor scădea în importanță.

În țara noastră, în ansamblul măsurilor stabilite de partid și guvern, un loc important îl ocupă crearea și dezvoltarea unei industrii moderne de îngrășăminte.

Chimizarea agriculturii constituie o cale importantă a progresului tehnic în această ramură, și promovarea ei se încadrează în efortul general al statului nostru

pentru dezvoltarea și modernizarea bazei tehnice în producția agricolă.

La noi în țară bazele industriei de îngrășăminte chimice au fost create chiar în perioada primului plan cincinal, pentru ca în anii următori producția de îngrășăminte să cunoască o dezvoltare vertiginoasă.

În timp ce în anul 1948 nu exista decît o singură fabrică de îngrășăminte chimice, cu o capacitate de 1 100 t/an superfosfat (Valea Călugărească), în prezent sînt în producție opt mari unități, care la sfîrșitul anului 1968 au produs pentru agricultură peste 2 mil. t îngrășăminte chimice.

Astfel, pe lîngă uzinele de îngrășăminte cu fosfor construite în anul 1953 la Valea Călugărească, cu o capacitate de 18 000 t substanță activă, și în anul 1959 la USAS-Năvodari, cu o capacitate de 78 750 t. substanță activă, industria de îngrășăminte a fost dezvoltată, cu scopul de a asigura necesarul cantitativ de azot și fosfor, cu prioritate pentru producția de îngrășăminte cu azot.

În anii 1953 și 1955, la Combinatul chimic-Victoria au fost puse în funcțiune secțiile de azotat de amoniu și respectiv, de uree, iar în 1959 secția de mare capacitate de azotat de amoniu de 100 000 t/an la C.C.-Făgăraș.

După anul 1960, producția de îngrășăminte cu azot din țara noastră este caracterizată în literatura străină de specialitate ca producția cu creșterea cea mai rapidă din lume.

Ca urmare a cererii mereu crescînde a agriculturii s-a dezvoltat în continuare un program extensiv de construcții pentru industria îngrășămintelor cu azot, astfel: la Combinatul de îngrășăminte cu azot-Piatra Neamț în anul 1963 s-a dat în funcțiune o fabrică de azotat de amoniu de 210 000 t/an, dezvoltată ulterior la 237 000 t/an.

Combinatul de îngrășăminte cu azot de la Tîrgu Mureș cunoaște o dezvoltare și mai mare, după darea în funcțiune în anul 1966 a unei linii de 150 000 t/an azotat de amoniu; în anul 1968 apare o a doua linie, care mărește capacitatea combinatului la 450 000 t/an îngrășăminte cu azot.

Intrarea în funcțiune a Combinatului chimic—Craiova și a Combinatului de îngrășăminte chimice—Turnu Măgurele în anul 1967 a permis realizarea de secții cu capacitate mare, și anume: 300 000 t/an azotat de amoniu și 10 000 t/an uree la Combinatul chimic-Craiova; 200 000 t/an uree și 200 000 t/an îngrășăminte compuse NPK la Combinatul chimic-Turnu Măgurele.

Prin punerea în funcțiune în acest an de noi capacități de producție la aceste două combinate, se va realiza, împreună cu unitățile existente, o producție de circa 3 mil. t/an îngrășăminte chimice brute, reprezentînd aproape de trei ori mai multe îngrășăminte chimice decît în anul 1965, din care de cinci ori mai multe îngrășăminte cu azot și de circa două ori mai multe îngrășăminte cu fosfor.

La realizarea acestor unități s-a avut în vedere construirea de capacități optime din punct de vedere economic cu tehnologii moderne, automatizate și cu mecanizare avansată, care să asigure fabricarea unor produse de calitate superioară și la un preț de cost cît mai mic.

Pentru a ilustra dezvoltarea industriei de îngrășăminte chimice, în țara noastră se prezintă în tabela 1 dinamica realizată pe perioada anilor 1950—1968 și producția prevăzută a se realiza în anul 1970.

Din analiza datelor prezentate în tabela 1 se constată un ritm de creștere accentuat, cu preponderență pentru îngrășămintele cu azot. îmbunătățirea raportului N_2: P_2O_5 satisfăcînd cererile sectorului agricol.

Pe plan mondial, în industria de îngrășăminte s-a reușit să se realizeze instalații de mare capacitate, datorită îmbunătățirilor aduse atît în tehnologie, cît și la utilaje.

Astfel, prin îmbunătățirile aduse la fabricarea amoniacului s-a reușit să se treacă de la instalații cu capacitate redusă, 200 t/zi, la instalații de mare capacitate, 1 000 t/zi, și cu tendința de a se construi și instalații de 1 500 t/zi.

Efectul acestor îmbunătățiri se regăsește în prețul de cost, care a fost simțitor redus.

Pentru a ilustra nivelul tehnic al instalațiilor noastre este necesar să se arate că la fabricile de amoniac de la Turnu Măgurele s-a trecut de la capacitatea de 300 t/zi a unei linii de fabricație la 1 000 t/zi capacitate, la noua instalație.

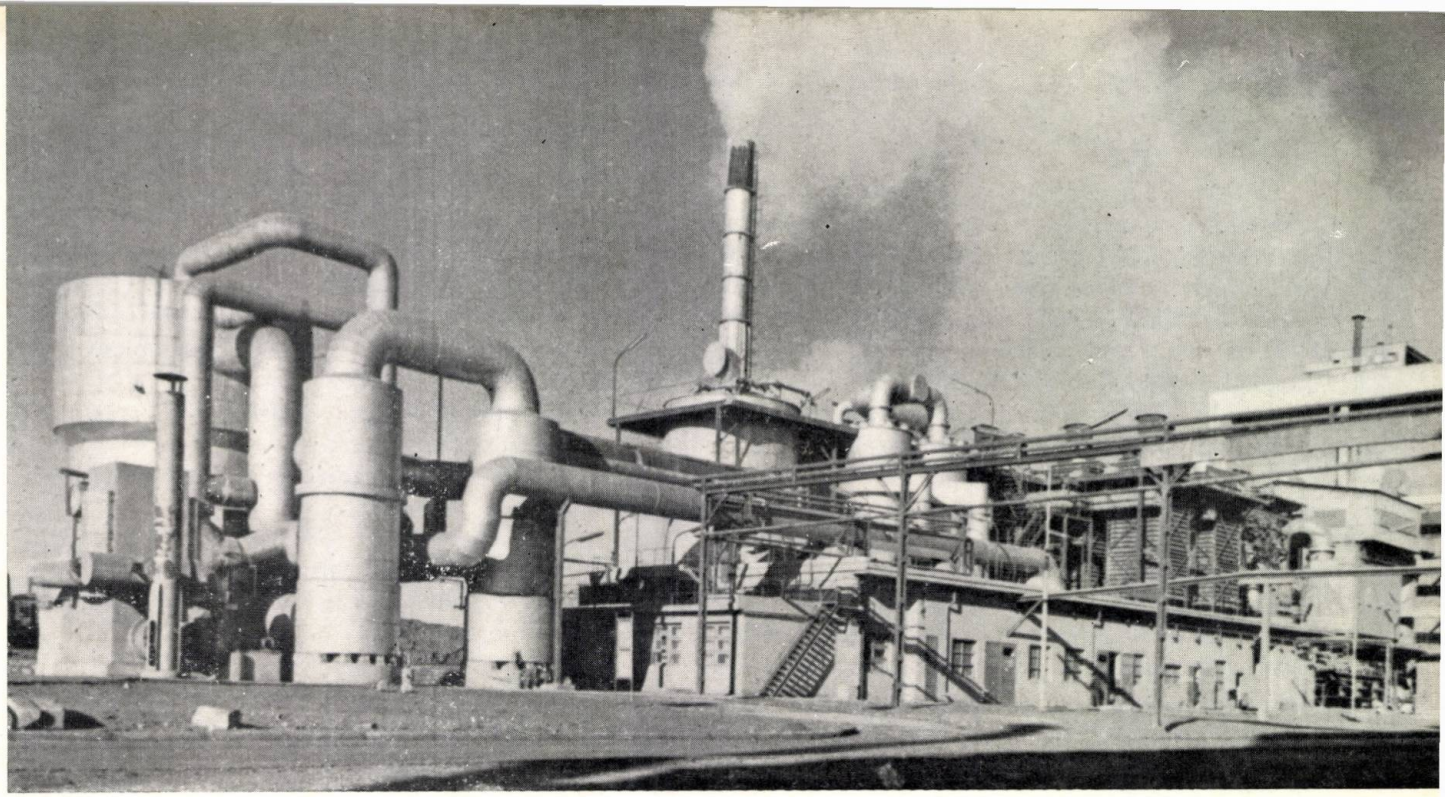
Comparînd prețurile de cost se constată că se realizează o reducere de 27%.

Prin introducerea compresoarelor centrifugale la instalațiile de mare capacitate, se realizează o reducere a consumului de energie electrică, ceea ce reprezintă la o instalație de 1 000 t/zi, o reducere a prețului de cost cu încă 14%.

Trecerea la capacități mari de producție și utilizarea compresoarelor centrifugale va asigura în viitor reducerea cheltuielilor de investiții.

Tabela 1

Produsul	U/M	1950	1955	1960	1965	1968	1970
Îngrășăminte chimice, 100%:	t	649	10 745	68 945	292 772	602 548	1 083 500
de X ori		1	16,55	106,23	432,70	928,4	1 669,49
— fosfatice P_2O_5 100%	t	649	7 363	52 081	126 465	181 834	247,000
de X ori		1	11,35	80,24	194,86	280,18	395,22
— cu azot 100% N_2	t	—	3 382	16 865	166 307	420 714	827 000
de X ori		—	1	4,98	49,17	124,4	244,53
— cu potasiu 100% K_2O, în complexe	t	—	—	—	—	—	—
Raport N_2: P_2O_5		—	0,46	0,32	1,3	2,1	2,2



UZINA DE SUPERFOSFAȚI ȘI ACID SULFURIC — NĂVODARI

Ținînd seama de programul de dezvoltare a economiei naționale în prezent se realizează la noi în țară linii de amoniac de mare capacitate 1 000 t/zi după modelul celor de la Turnu Măgurele și Craiova urmînd ca și acestora să li se aducă îmbunătățiri dintre care mai importante sînt: recuperarea cît mai avansată a căldurii reziduale pentru îmbunătățirea bilanțului energetic și folosirea compresoarelor centrifugale prin utilizarea în cea mai mare parte a energiei recuperate.

Dacă se analizează în continuare tendința de dezvoltare a producției de îngrășăminte pe sortimente, în țara noastră se constată că, în cadrul grupei de îngrășăminte cu azot, între uree și azotatul de amoniu, ureea înregistrează în ultimii ani o creștere rapidă, așa cum se arată în tabela 2.

Tabela 2

PRODUCȚIA DE AZOTAT DE AMONIU ȘI UREE IN R. S. R.

Produsul în azot 100 %	U/M	1955	1960	1965	1970
Azotat de amoniu	t	2 482	15 015	152 800	387 000
Uree		900	1 850	13 500	450 000
Total		3 382	16 865	166 300	837 000
Raport azotat: uree		2,7	8,2	11	0,8

Se observă că raportul azotat-uree, care s-a menținut în creștere și în anii trecuți, devine, începînd cu anul 1970, subunitar.

Creșterea importanței ureei se datorește în principal competitivității ei ca îngrășămînt agricol, în raport cu celelalte îngrășăminte. În țara noastră în cadrul combinatelor noi de îngrășăminte cu azot, ureea ocupă un loc important. În anul 1966 a intrat în funcțiune instalația de uree de la Combinatul chimic-Craiova de 100 000 t/an bazată pe procedeul STAMICARBON, iar în anul 1967 a fost dată în funcțiune instalația de uree de la Combinatul de îngrășăminte chimice-Turnu Măgurele de 200 000 t/an, bazată tot pe procedeul convențional STAMICARBON.

În acest an intră în funcțiune atît la Combinatul chimic-Craiova, cît și la Combinatul de îngrășăminte chimice-Turnu Măgurele, linii de cîte 300 000 t/an pe baza procedeului STAMICARBON, cu recirculație totală.

Orientarea dezvoltării producției mondiale de îngrășăminte arată, în ultimul timp, o dezvoltare cu prioritate a îngrășămintelor compuse, iar activitatea tehnică de cercetare marchează o preocupare susținută în dezvoltarea tehnologiilor pentru realizarea de noi sortimente de îngrășăminte de acest gen sau pentru îmbunătățirea aspectelor economice ale proceselor cunoscute. Pe plan intern, acest aspect este dublat de aprecierile sectorului de agricultură pentru îngrășămintele cu fosfor pe care le utilizează numai sub forma sortimentelor compuse.

Îngrășămintele compuse permit realizarea unei game foarte largi de sortimente binare sau ternare, concentrația în substanță activă realizîndu-se, după varietatea solurilor și a culturilor, în proporțiile cele mai variate.

Luînd în considerație actualele capacități de producție, instalate în industria noastră de îngrășăminte cu fosfor, se constată că sortimentele compuse reprezintă o pondere deosebit de importantă, de circa 50%. Această producție este concentrată la Combinatul de îngrășăminte chimice-Turnu Măgurele în două instalații de cîte 55 000 t/an P_2O_5 100%, asigurînd fabricarea a trei sortimente de referință 1 : 3 : 0; 1 : 1 : 0 și 1 : 2 : 1 pe bază de fosfați de amoniu.

Prima instalație intrată în funcțiune în anul 1965—1966 a fost dublată în anul 1968 de a doua instalație, bazată pe o tehnologie mai avansată.

Obținerea îngrășămintelor compuse pe bază de acid fosforic prezintă un neajuns major, și anume: consumul de acid sulfuric, respectiv de sulf. Totuși, pentru fabricarea acidului fosforic preponderența rămîne deocamdată în favoarea acidului de extracție față de cel termic, determinat de considerații economice privind raportul dintre costul energiei electrice și cel al sulfului de pe piața mondială.

În această conjunctură se găsește explicația preocupărilor intense depuse pentru găsirea de soluții tehnologice noi, care să facă posibilă producerea de îngrășăminte cu fosfor, fără consum de acid sulfuric, respectiv de sulf.

Pe baza acestor considerente, în Europa s-au dezvoltat tehnologii care înlocuiesc acidul sulfuric la descompunerea fosfaților naturali cu acid azotic. Realizările din ultimul timp demonstrează că se pot produce sortimente cu solubilitate în apă de peste 80% prin descompunerea fosfaților naturali cu acid azotic.

De asemenea, pe plan mondial o atenție deosebită se acordă în ultimul timp îngrășămintelor fluide, realizîndu-se pe baza cercetărilor efectuate, progrese tehnologice importante, eliminîndu-se multe din dificultățile care au frînat aplicarea lor.

În perioada anilor 1965—1970 creșterea producției de îngrășăminte în România este însoțită de importante schimbări calitative, fabricarea de sortimente cu eficiență economică ridicată, îngrășăminte concentrate.

Paralel cu dezvoltarea industriei de îngrășăminte s-a urmărit:

— mărirea concentrației în substanță activă a sortimentelor de îngrășăminte;

— fabricarea îngrășămintelor granulate;

— organizarea producției îngrășămintelor cu fosfor în sortimente ce asigură o solubilitate maximă a fosforului în apă;

— fabricarea îngrășămintelor complexe;

— îmbunătățirea calității fizice a îngrășămintelor pentru a realiza produse cu tendință de aglomerare cît mai redusă.

Fabricarea îngrășămintelor cu conținut ridicat în substanță activă, prezintă o eficiență economică mare, datorită scăderii transportului de steril și o reducere importantă a cheltuielilor de încorporare în sol.

COMBINATUL DE ÎNGRĂȘĂMINTE CU AZOT „AZOCHIM" — PIATRA NEAMȚ

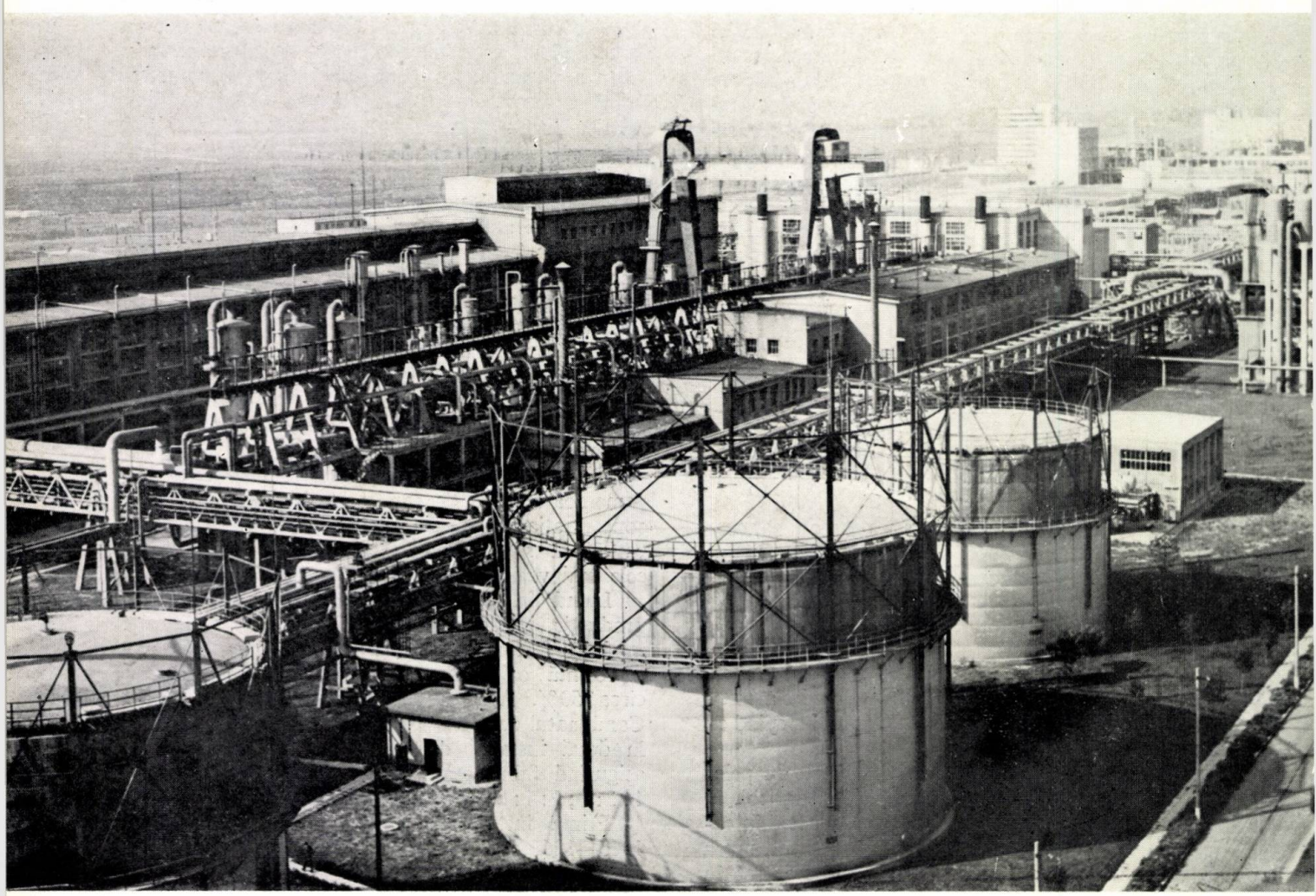


Tabela 3

CONȚINUTUL ÎN SUBSTANȚĂ ACTIVĂ ÎN DIFERITE SORTURI DE ÎNGRĂȘĂMINTE

Îngrășăminte	Conținut în substanță activă, %	
Sulfat de amoniu sau cianamidă de calciu	21	azot
Azotat de amoniu	34,5	azot
Uree	46	azot
Amoniac anhidru	82,5	azot
Superfosfat	18	P_2O_5
Superfosfat concentrat (triplu)	46	P_2O_5
Acid fosforic din extracție	28	P_2O_5
Concentrat I	42	P_2O_5
Concentrat II	53—54	P_2O_5
Sulfat de potasiu	64	K_2O
Clorură de potasiu	60	K_2O

După cum se poate constata din tabela 3, pentru a încorpora 100 kg de azot, trebuie transportat, față de amoniac anhidru de circa trei ori azotat de amoniu și de două ori uree, fapt care a determinat în ultimii ani dezvoltarea industriei de îngrășăminte cu conținut ridicat în substanță activă.

Cheltuielile de ambalare, vehiculare, transport și depozitare intervin cu valori importante, ceea ce obligă ca, printr-o colaborare strînsă între sectorul productiv și consumatori, să se studieze formele de organizare optime, care să asigure o diminuare a cheltuielilor de desfacere și a celor la consumatori.

Rezultă necesitatea de a ne concentra atenția asupra surselor principale de cheltuieli ce intervin în prețul de cost al îngrășămintelor, care s-au deplasat din sectorul de producție, prin realizările tehnice deosebite obținute, în special, în ultimul deceniu, în sfera desfacerii și la consumator, unde se poate interveni în modul cel mai eficient.

Alegerea judicioasă a amplasamentelor și a capacităților de producție, în raport cu zonele consumatoare de îngrășăminte, poate avea o influență deosebit de favorabilă asupra cheltuielilor de transport.

Introducerea transportului auto cu remorci cu distribuitor, a îngrășămintelor în vrac direct de la uzină la ogor, cel puțin pentru zonele vecine uzinelor de îngrășăminte, care să fie aprovizionate în perioadele de încorporare, poate contribui, de asemenea, la reducerea cheltuielilor de desfacere, mai ales că amplasarea uzinelor de îngrășăminte în zonele mari consumatoare s-a făcut de cele mai multe ori cu costuri de investiții substanțial majorate, care se impun a fi rambursate prin economii în exploatare și mai ales cele generate de cheltuielile de desfacere a produselor.

Din cele prezentate rezultă importanța deosebită ce trebuie acordată dezvoltării raționale a industriei de îngrășăminte în raport cu cerințele agriculturii, eficiența acestui sector neputînd fi determinată la limita activității de producție, ci prin efectul final al eficienței pe care o provoacă în creșterea producției agricole, din care trebuie scăzut costul îngrășămîntului pînă la încorporare, deci, inclusiv cheltuielile de desfacere și cele la consumator.

În țara noastră dezvoltarea capacității de producție a îngrășămintelor chimice, la un nivel de 4,4 mil. t în unități naturale în anul 1970, are la bază înfăptuirea unui program de investiții ce reprezintă 28% din totalul repartizat industriei chimice în actualul cincinal. În acest scop la combinatele chimice de la Craiova și Turnu Măgurele s-a dezvoltat în continuare la fiecare cîte o fabrică de azotat de amoniu de 300 000 t/an și de uree de 300 000 t/an.

La combinatul chimic-Craiova se va produce în anul 1970 circa 36% din întreaga cantitate de îngrășăminte cu azot realizată de industria chimică și 29% din întreaga cantitate de îngrășăminte chimice a țării, iar la Combinatul de îngrășăminte chimice-Turnu Măgurele în anul 1970 se va produce circa 27% îngrășăminte cu azot și circa 10% îngrășăminte cu fosfor din întreaga producție de îngrășăminte.

Este de reținut faptul că concentrația medie în substanță activă a îngrășămintelor cu azot va crește în anul 1970 la 37% față de 27% în anul 1965.

Se va îmbunătăți, de asemenea, raportul dintre azot și fosfor urmînd ca în anul 1970 acesta să fie de 1 : 0,5 răspunzînd prin aceasta cerințelor agriculturii noastre determinate de condițiile pedoclimatice și de natura culturilor.

Directivele celui de-al X-lea Congres al Partidului Comunist Român privind planul cincinal pe anii 1971—1975 prevăd ca, în cadrul dezvoltării întregii economii, producția industriei chimice să crească pînă în anul 1975, față de anul 1970, într-un ritm mediu anual de 13—14%, realizîndu-se un spor de producție pentru această perioadă de 85—92%. Acest ritm, comparat cu ritmul mediu anual de creștere de 8,5—9,5% al întregii industrii arată elocvent că industria chimică va trebui să ocupe un loc principal în dezvoltarea economiei naționale, pentru a asigura necesarul mereu crescînd de produse chimice al întregii economii.

Realizarea acestei sarcini este asigurată de M.I.Ch. prin proiectul de plan de dezvoltare, care cuprinde o mărire substanțială a capacităților de producție pentru toate sectoarele industriale.

În planul de dezvoltare pe perioada 1971—1975 se prevede că industria de îngrășăminte chimice va dezvolta în continuare și va realiza nivelurile orientative prezentate în tabela 4.

Pentru a se asigura îngrășămintele necesare sectorului agricol, vor fi construite noi unități de mare capacitate, în care se vor putea fabrica îngrășăminte concentrate și cu un preț de cost mai redus. Nivelul tehnic al instalațiilor și gradul înalt de automatizare vor asigura obținerea îngrășămintelor de bună calitate. În afară de construirea unor secții în cadrul unităților

Tabela 4

CREȘTEREA PRODUCȚIEI DE ÎNGRĂȘĂMINTE

Îngrășăminte	U/M	1970	1971	1972	1973	1974	1975
N_2 100%	%	100	114	119	153	188	277
P_2O_5 100%	%	100	100,4	145	162	172	217
K_2O 100%	%	100	150	150	150	230	570
Total	%	100	112	126	155	186	228

existente, unitățile noi vor fi construite pe amplasamente judicios alese din punct de vedere economic și social.

Unitățile de îngrășăminte propuse să se construiască se grupează pe două profile distincte, și anume: unități pentru îngrășăminte cu azot și unități pentru îngrășăminte complexe.

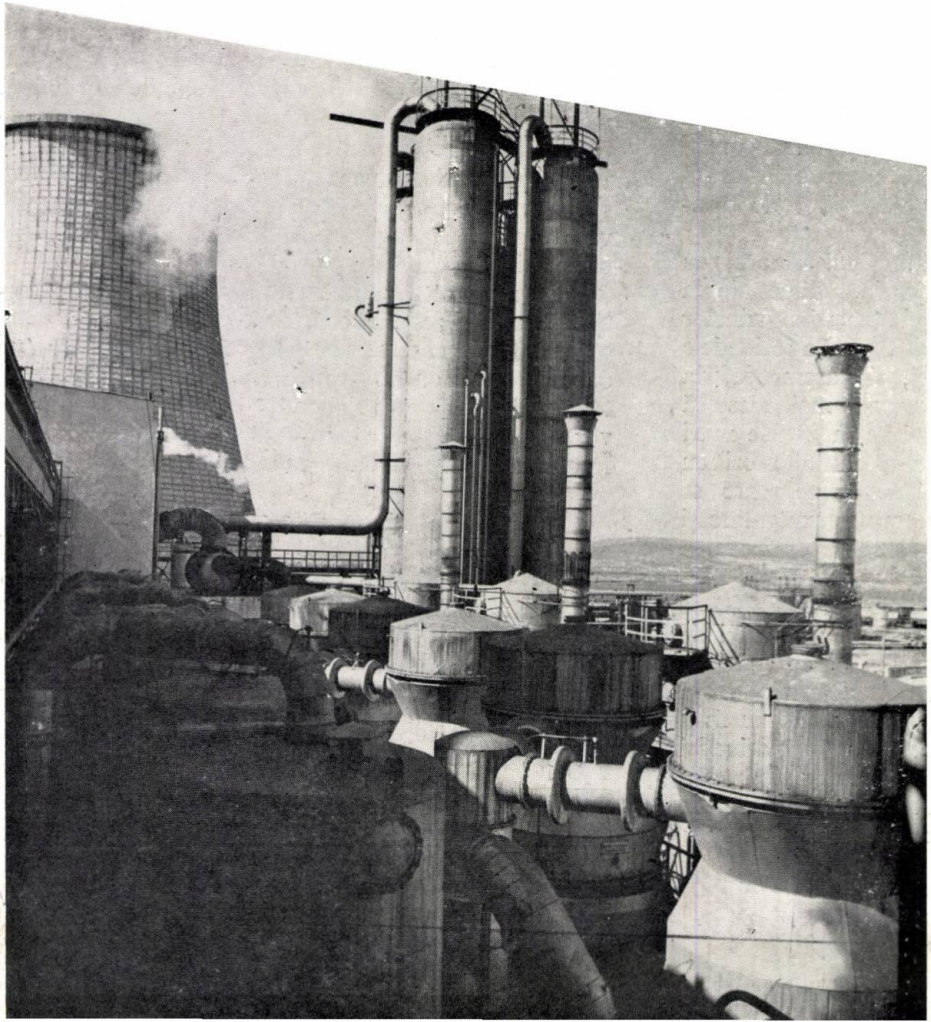
Unitățile de îngrășăminte cu azot vor avea în profilul lor fabrici de 300 000 t/an amoniac, 240 000 t/an acid azotic, iar ca îngrășăminte 300 000 t/an azotat de amoniu și 300 000 t/an uree. Unitățile de îngrășăminte complexe vor avea o capacitate de producție exprimată în substanță activă 100% de 250 000 t/an N_2, 110 000 t/an P_2O_5 și 35 000 t/an K_2O.

Se apreciază că în anii de construcție a socialismului în țara noastră industria chimică a dezvoltat o puternică bază de aprovizionare pentru agricultură cu îngrășăminte chimice, pornind de la necesitatea înființării, practic, a acestei producții și dezvoltînd-o în mod rațional, pe baza indicatorilor sintetici ai agriculturii.

Trebuie menționat că un sprijin deosebit în această acțiune l-a constituit legătura permanentă între cele două sectoare, reușindu-se, prin schimburi de experiență, consfătuiri și simpozioane comune, să se cunoască posibilitățile industriei pe de o parte, precum și necesitățile agriculturii, pe de altă parte. Cercetările din institutele de cercetări, uzine și cîmpuri experimentale, în care s-au urmărit în mod științific efectele îngrășămintelor, au dat posibilitatea stabilirii indicatorilor sintetici și raportului optim între sortimente, pe baze științifice, verificate ani în șir. Dezvoltarea în viitor are la bază studii tehnico-economice verificate, imprimînd industriei de îngrășăminte o dezvoltare rațională, caracterizată prin îmbunătățirea în continuare a raportului între sortimente, în favoarea celor de concentrație mărită și dezvoltarea ca procedee a îngrășămintelor compuse, ca expresie superioară a economicității utilizării îngrășămintelor.

Din punctul de vedere al capacităților și tehnologiilor alese, se merge pe adoptarea celor mai moderne linii tehnologice și introducerea utilajelor de mare capacitate și efecte economice optime, iar amplasarea noilor combinate — preocupare de bază în sectorul industriei chimice — se va face pe baza studiilor comune cu beneficiarul, astfel ca întregul teritoriu al țării să fie dotat cu uzine de profilul necesar condițiilor cerute de consumator și al realizării economicității maxime.

Se consideră că cei 25 de ani care s-au scurs de la eliberarea țării s-au caracterizat, în industria de îngrășăminte chimice, prin înființarea și dezvoltarea producției la un nivel satisfăcător și care asigură parțial cererile agriculturii. A fost perioada în care s-au stabilit indicatorii tehnici și economici de bază, au fost ani în care s-au eliminat, rînd pe rînd, greutățile și s-a creat un corp puternic de cercetare și proiectare. S-a format o școală care va permite în viitorul luminos ce se proiectează să desăvîrșim munca, realizînd cel mai dezvoltat sector al industriei chimice, căruia conducerea de partid și de stat îi dă importanța cuvenită și care va sprijini ridicarea producției agricole și a nivelului de trai al poporului.



COMBINATUL DE ÎNGRĂȘĂMINTE CU AZOT — TÎRGU MUREȘ

Gh. Caranfil
adj. al ministrului industriei chimice

DEZVOLTAREA INDUSTRIEI CHIMICE ORGANICE

În accepțiunea largă a termenului „chimie organică" se poate considera că domeniul cuprinde industria petrochimică, firele și fibrele sintetice, cauciucul sintetic, coloranții și intermediarii pentru coloranți și medicamente (sinteza organică fină), lacurile și rășinile sintetice, materialele plastice, plastifianții, auxiliari pentru textile și prelucrarea cauciucului și materialelor plastice, detergenții, medicamentele de sinteză, chiar și produsele cosmetice. Această grupare poate fi făcută în ideea că toată chimia se împarte de fapt în două sectoare mari: anorganic și organic.

A vorbi în prezent despre dezvoltarea industriei chimice organice fără a stabili, convențional, limitele domeniului respectiv, ar însemna să lași cititorilor, în mod deliberat, o problemă deschisă. Ținînd seama că din această înșiruire, industria medicamentelor nu poate fi tratată fragmentat (sinteză, biosinteză, extracție), iar produsele macromoleculare sînt tratate într-o revistă de specialitate, în cele ce urmează se prezintă evoluția celorlalte subramuri ale industriei chimice organice.

O privire retrospectivă asupra dezvoltării industriei chimice organice, dacă urmărim începuturile acesteia, ne duce în anii 1948—1950, cînd au fost puse bazele unei industrii chimice de sinteză organică prin intrarea în funcțiune a fabricilor de coloranți „Colorom"-Codlea și „Getica"-București, foste ateliere de condiționare și ambalare a coloranților importați. O situație similară a existat în sectorul fabricilor de lacuri și vopsele (în majoritate afiliate unor firme străine) care nu făceau decît „prelucrarea" produselor de bază importate.

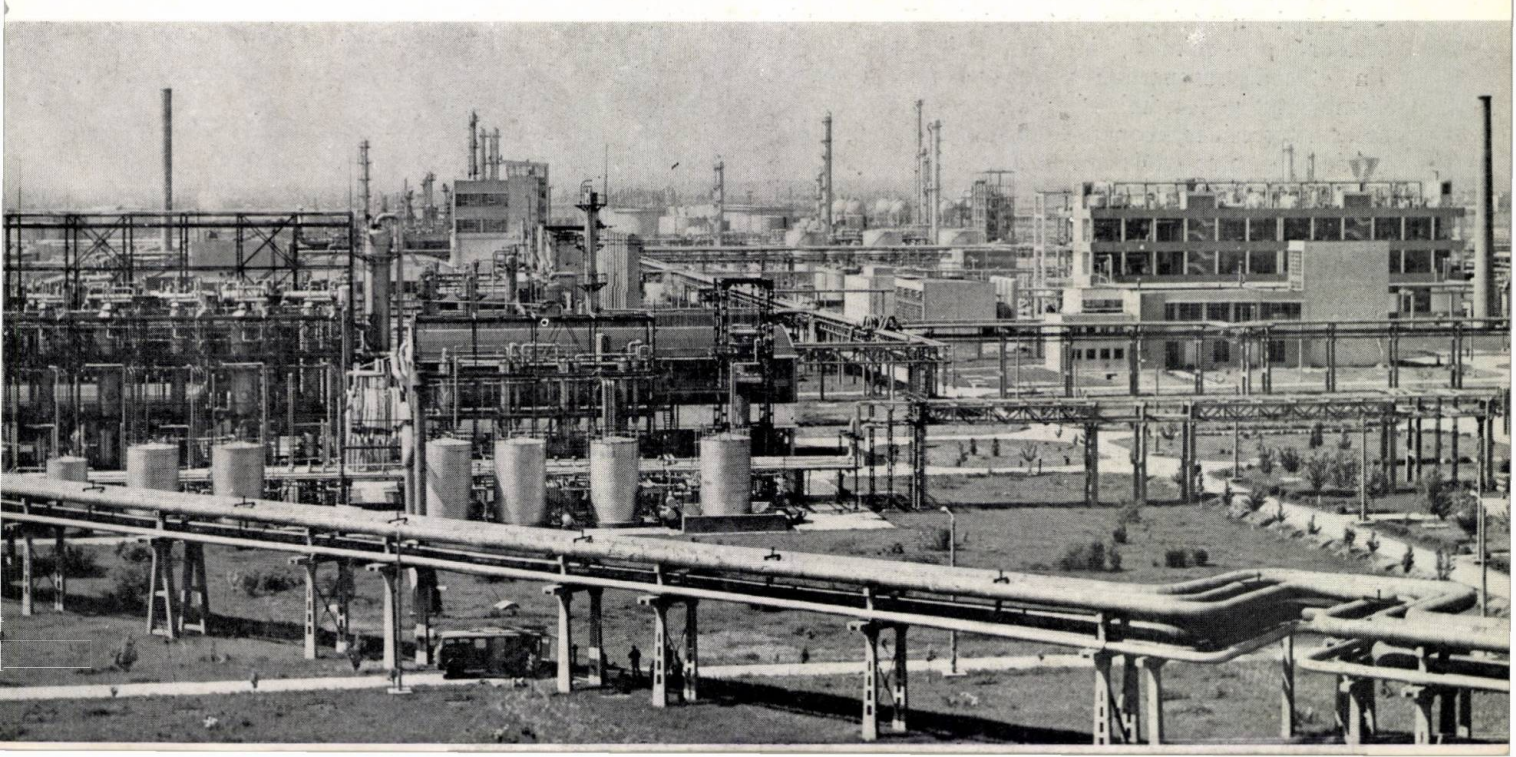
Producția de bază în sectorul organic fiind, în prezent, cea realizată de petrochimie este justificată să se considere industria petrochimică drept ramură principală care caracterizează dezvoltarea industriei organice de sinteză din țara noastră.

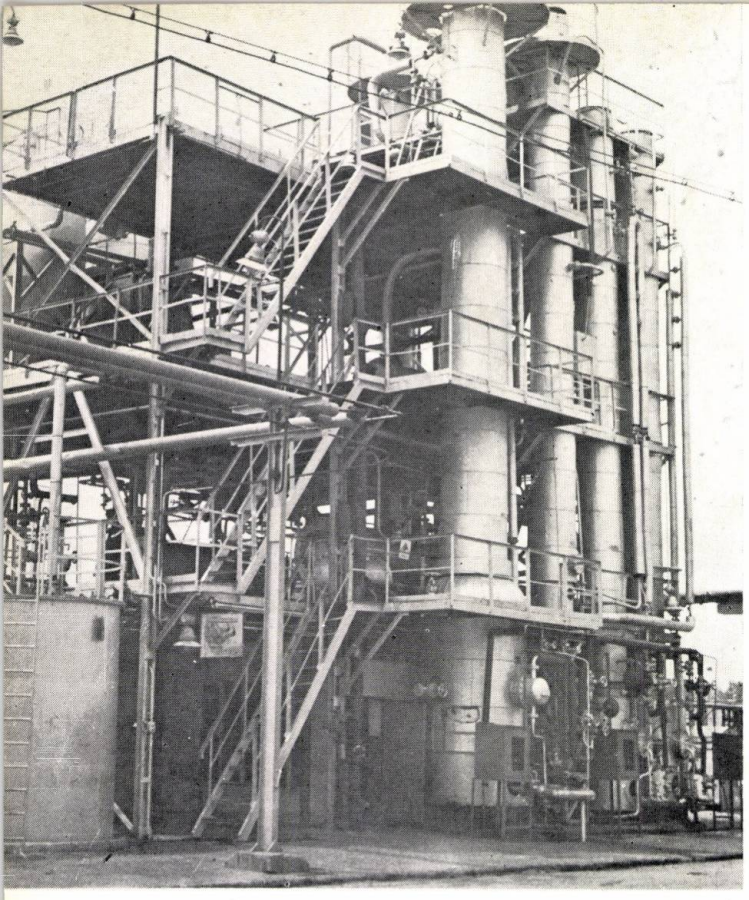
În anul 1959, consumul produselor petrochimice primare a reprezentat circa 43% din consumul total al acestora, în anul 1965 proporția a crescut la 95%, iar în anul 1970 va depăși chiar și această valoare. Explicația constă în faptul că produsele de sinteză se realizează din ce în ce mai puțin din produse primare de origine cocsochimică sau vegetală.

În domeniul produselor organice de bază, fabricarea acetilenei din metan prin procedeul arcului electric la uzina chimică din cadrul Grupului industrial de petrochimie-Borzești și oxidarea parțială la C.C.-Craiova au determinat profilul acestor două mari unități, la care se realizează, deocamdată, aproape integral producția de policlorură de vinil și respectiv derivații de acetilenă (acid acetic, acetat și poliacetat de vinil, butanol).

Se menționează că fabricarea acestor produse din gaz metan, datorită economicității, a avut ca efect

COMBINATUL PETROCHIMIC — PLOIEȘTI





FABRICA „DERO" — PLOIEȘTI.
INSTALAȚIE EXTRACȚIE DE DETERGENȚI

sistarea fabricării lor prin distilarea uscată a lemnului și, în cazul butanolului, a fermentării porumbului.

Alături de produsele fabricate în cadrul Grupului industrial de petrochimie-Borzești și C.C.-Craiova menționate, se mai adăugă produsele organice clorurate de la Borzești și Turda, fabricate din metan. Utilizarea majoră a metanului ca materie primă în industria noastră chimică rămîne însă fabricarea îngrășămintelor azotoase , adică industria amoniacului.

Acetilena, ca produs de bază, pierde treptat din importanță, cedînd locul etilenei, care permite realizarea unor produse în condiții economice mult mai avantajoase.

Așa, de exemplu, policlorura de vinil la Uzina chimică-Turda se fabrică din acetilenă din carbid, la Grupul industrial de petrochimie—Borzești din acetilenă petrochimică, iar la C.C.-Rîmnicu-Vîlcea din etilenă transportată printr-o conductă de la Combinatul petrochimic-Pitești. Este evident că, în această succesiune, economicitatea maximă o prezintă produsul care se realizează la Rîmnicu-Vîlcea.

Alături de metanul din gazele naturale, ca materii prime sînt folosite, din ce în ce mai mult, gazele de sondă și din rafinării, precum și unele produse petroliere rezultînd din prelucrarea primară a țițeiului. Industria de prelucrare a țițeiului a fost înzestrată cu instalații moderne care permit obținerea în paralel a unor produse lichide superioare și a gazelor cu conținut variabil de olefine: etilenă, propilenă, butilenă.

Cantitățile mari de hidrocarburi aromatice care se obțin în instalațiile de reformare catalitică alături de olefine constituie, în prezent, materiile prime de bază pentru fabricarea unei mari diversități de produse petrochimice, intrînd în profilul combinatelor din orașul Gheorghe Gheorghiu-Dej, Ploiești, Pitești și Rîmnicu-Vîlcea. Tehnologia adoptată la fabricarea cauciucului sintetic are la bază copolimerizarea butadienei cu α-metilstirenul, ambele produse de bază fiind fabricate din gaze de rafinărie. Această soluție are avantajul de a permite folosirea directă a gazului de rafinărie la fabricarea copolimerului, evitîndu-se instalația specială de producere a etilenei din care se fabrică stirenul.

Produsele colaterale, fenolul și acetona, stirenul, polistirenul, fabricate la Uzina de cauciuc sintetic din cadrul Grupului industrial de petrochimie-Borzești au o contribuție foarte mare asupra eficienței economice a investițiilor făcute.

De o mare importanță pentru economia națională sînt și produsele fabricate în prezent la Combinatul petrochimic-Ploiești (oxidul de etilenă, polietilena de înaltă presiune, dimetiltereftalatul, anhidrida ftalică din ortoxilen, anhidrida maleică, fenolul și acetona).

Gama produselor petrochimice din țara noastră este îmbogățită prin programul de producție al Combinatului chimic-Pitești, care, în afară de oxid de etilenă și polietilenă, produce acrilonitril, cianură de sodiu, clorură de cianuril și atrazin, la care se adaugă oxo alcoolii (butanol, izobutanol și octanol), percloretilenă, tricloretilenă și tetraclorură de carbon, hexaclorciclohexan, lindan și dicloretan, produse ale Combinatului chimic—Rîmnicu-Vîlcea.

O categorie de produse de o însemnătate deosebită în dezvoltarea și modernizarea agriculturii noastre o formează antidăunătorii. La Uzina chimică din cadrul Grupului industrial de petrochimie-Borzești se fabrică actualmente hexaclorciclohexanul, Detexanul, Criptodinul, Toxafenul, Ierbicidul 2—4 D și, în curînd, Captanul și Faltanul, iar din grupa de produse organofosforice, la Sinteza-Oradea se vor produce Carbetoxul, Rogorul și Etionul. Lărgirea gamei de antidăunători și înlocuirea celor perimați sînt preocupări permanente ale sectorului de cercetare.

Pentru prelucrarea materialelor plastice, industria organică asigură o bună parte din plastifianții necesari. Dintre aceștia se menționează dioctilftalatul, dioctilsebacatul, dibutilftalatul, diizooctilftalatul, dioctiladipatul și tricrezilfosfatul.

Unitatea specializată în producerea plastifianților este fabrica „Solventul"-Timișoara.

Una dintre marile realizări ale industriei chimice organice de sinteză trebuie considerată crearea sectorului de fire și fibre sintetice.

În anul 1959 a intrat în funcțiune la Săvinești, prima fabrică de fire și fibre poliamidice (relon) și apoi o fabrică de fibre acrilice, înlocuitoare de lînă (melană).

Învingînd greutățile cauzate de lipsa de cadre și de complexitatea procesului (de la operații chimice clasice pînă la filarea produselor), industria de fire și fibre sintetice s-a dezvoltat treptat în următorii zece ani, astfel că la începutul acestui an, în timp ce uzinele de la Săvinești aniversau 10 ani de existență, a intrat în funcțiune în condiții foarte bune Uzina de fibre poliesterice (Teron) de la Iași.

Un sector foarte reprezentativ al industriei chimice organice trebuie considerat acela al coloranților și intermediarilor nu numai pentru că, așa cum am arătat, a făcut începutul, ci mai cu seamă pentru că este în întregime o realizare a tehnicienilor români.

Într-adevăr, tehnologiile practicate în industria noastră de coloranți sînt rezultatul muncii creatoare a cercetătorilor de la ICECHIM, iar instalațiile realizate — concepția proiectanților de la IPROCHIM și, mai recent, IPROSIN.

În România, industria de coloranți a luat ființă în cursul primului plan cincinal. De la început producția de coloranți a fost organizată în două întreprinderi distincte, ritmul anual de creștere al producției industriale fiind deosebit de accentuat.

Prin sortimentul fabricat, se asigură consumatorilor produsele clasice, care se consumă în tonaj mare în lumea întreagă. Industria de coloranți acoperă circa 70% din necesarul intern de coloranți, iar începînd din anul 1954 industria noastră de coloranți furnizează cantități din ce în ce mai mari de produse pentru export. O dată cu punerea la punct a sortimentului actual de coloranți, s-a organizat și obținerea produselor intermediare necesare fabricării lor. De asemenea, a fost asigurat, din resurse proprii, necesarul principalelor materii prime de hidrocarburi aromatice, ca: benzen, toluen, naftalină. Cele două întreprinderi producătoare de coloranți sînt: Colorom-Codlea, și Getica-București. Creșterea producției la aceste întreprinderi a avut loc după cum urmează:

CANTITĂȚI DE COLORANȚI FABRICAȚI, t

	1951	1955	1960	1965	1968
Getica	302	526	935	1 304	1 530
Colorom	989	1 861	2 760	4 964	6 360

Coloranții fabricați în România corespund cu produsele similare de pe piața internațională. Vopsirile obținute cu coloranții indigeni sînt comparabile din punctul de vedere al rezistențelor cu vopsirile obținute cu cele mai bune produse străine.

Consumatorii produselor celor două fabrici sînt: industria textilă; industria de materiale plastice; industria de lacuri, vopsele, cerneluri; industria de fibre chimice; industria de cauciuc; industria de pielărie; industria de hîrtie.

Pentru a satisface nevoile beneficiarilor, sortimentul fabricat cuprinde mai multe clase de coloranți, astfel:

Coloranții direcți reprezintă și astăzi o clasă de cea mai mare importanță, aplicarea ușoară pe fibre celulozice asigurîndu-le o apreciere unanimă. Paleta cuprinde coloranți azoici ai benzidinei, ai acidului carbonil I, ai acidului diaminostilbendisulfonic și ai altor intermediari mai complecși.

Coloranții de sulf cuprinde coloranții cei mai valoroși, produși din dinitroclorbenzen *m*-toluendiamină sau dinitrooxidifenilamină. Sortimentul fabricat asigură vopsiri ieftine și rezistente pe fibre celulozice.

Coloranții reactivi reprezintă categoria coloranților care reacționează prin legături covalente cu suportul celulozic. Nuanțele obținute sînt vii și deosebit de rezistente. Fabricarea acestui sortiment modern a început numai în anul 1968. Reactivitatea este asigurată de grupa monoclor sau diclortriazinică.

Sortimentul cuprinde coloranți azoici, antrachinonici și ftalocianinici.

Azonaftolii, azobazele și azosărurile sînt produse apreciate la vopsirea și imprimarea țesăturilor celulozice. Se fabrică cei mai importanți derivați ai anilidelor acidului β oxinaftoic. Pentru vopsirea firelor de lînă, industria de coloranți a dezvoltat categoria coloranților acizi, acizi cromatabili și complecși, „Codlin" și coloranții pentru semilînă cu care se obțin vopsiri cu rezistențe superioare, sortimentul cuprinzînd îndeosebi coloranți azoici.

Fibrele sintetice sînt vopsite cu coloranți de dispersie. Sortimentul cuprinde coloranți azoici și antrachinonici, aplicabili atît pe poliamidă, cît și pe poliacrilonitril sau pe fibre poliesterice.

Pentru imprimarea textilă se recomandă pigmenți dispersați Vopsil I, adică pigmenți fin măcinați, la care mărimea particulelor este sub 1 μ.

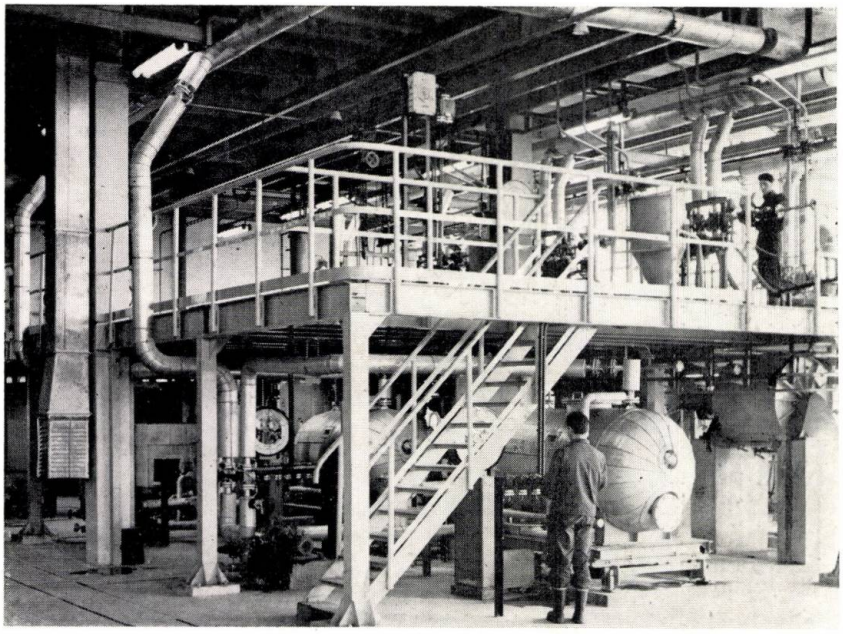
Industria de pielărie consumă cantități mari de coloranți speciali, Velur și coloranți selecționați care merg și pe textile și piele.

Au fost introduși în fabricație pigmenți azoici și de ftalocianină pentru industria de lacuri, pigmenți fin măcinați — Vopsil — M, pentru vopsirea în masă a viscozei cît și Albaton, pentru înălbirea optică a fibrelor celulozice. Albatonii vor fi consumați în industria de hîrtie și în industria de detergenți de uz casnic și sînt derivați ai acidului diaminostilbendisulfonic.

Industria de cerneluri și de materiale plastice consumă cantități însemnate de coloranți cationici, ca: Violet de metil, Verde malachit și colorantul solubil în spirt Indulină.

O contribuție deosebită la dezvoltarea sectorului de coloranți a avut-o Laboratorul central coloristic

FABRICA CHIMICĂ „AZUR" — TIMIȘOARA. INSTALAȚIA SULFATARE SO_3



UZINA DE LACURI — POLICOLOR. INSTALAȚIA DE CERNELURI

(L.C.C.), care a făcut lucrările necesare de laborator și a dat asistență tehnică la uzinele textile pentru stabilirea tehnologiei de folosire a coloranților indigeni și substituirea în proporție atît de mare a coloranților importați.

Printre cele mai vechi unități de producție ale industriei chimice organice din țara noastră se numără și fabricile de lacuri și vopsele. În decursul anilor, producția acestora s-a dezvoltat, de asemenea, foarte mult, gama produselor s-a diversificat și procesele s-au modernizat. Rășini sintetice cu constituție și comportare foarte variată au fost introduse treptat în recepturile de fabricație a peliculogenelor în locul clasicului ulei de in fiert, astfel că în prezent predomină produsele moderne.

Cele mai de seamă realizări în domeniul lacurilor, vopselelor și cernelurilor tipografice sînt rezultatul muncii cercetărilor din cadrul Laboratorului central de cercetări pentru lacuri și cerneluri tipografice (L.C.C.L.C.), înființat în anul 1952, pentru a acorda asistență tehnică unităților de producție și consumatorilor de lacuri și cerneluri.

Lucrările întreprinse de acest laborator a permis mărirea treptată a capacităților de producție a vechilor unități și a făcut ca în anul 1968 circa 60% din producția-marfă a sectorului să se bazeze pe valorificarea cercetărilor sale, restul de 40% reprezentînd produsele clasice dinaintea războiului (produse pe bază de ulei sau nitroceluloză) și produsele moderne realizate la noua uzină Policolor din București, pe baza unor licențe străine (grundurile hidrosolubile pentru industria de automobile și cernelurile tipografice).

Dintre produsele mai importante realizate pe baza cercetărilor proprii se pot cita:

Lacuri de mobilă pe bază de rășini poliesterice nesaturate, pentru procedeul de turnare simultană (4:1) și pentru procedeul de aplicare în flux continuu; vopsele emulsionate, pe bază de poliacetat de vinil sau pe bază de copolimer acetat de vinil/acrilat; vopsele pe bază de rășini epoxidice esterificate; nitrolacuri incolore pentru mobilă; grunduri, vopsele și emailuri alchidice, alchidofenolice, alchidice stirenate, alchidice acrilate pentru uscare la aer; emailuri și vopsele pentru nave; un bogat sortiment de rășini sintetice pentru lacuri alchidice, fenolice, aminice; un bogat sortiment de pigmenți anorganici de precipitare (verde de crom, verde de zinc), tetraoxicromat de zinc, galben de zinc anticorosiv, albastru de fier pentru cerneluri etc.

În orientarea cercetărilor s-a avut în permanență în vedere înlocuirea unor cantități de produse naturale utilizate, uleiuri vegetale, colofoniu, cu produse sintetice.

Produsele de export ale sectorului de lacuri și vopsele sînt realizate în proporție de 90% pe baza lucrărilor L.C.C.L.C. (de exemplu: emailul Romcolor, emailul Polilac lacul carbamidic și nitroemailul pentru mobilă). Dintre cele 12 000 t lacuri și vopsele prevăzute la export pe anul 1969, 9 000 t lacuri și vopsele au la bază cercetările L.C.C.L.C.

O grupă de produse chimice foarte variate din punctul de vedere al compoziției chimice și al folosirii lor o constituie auxiliarii textili, auxiliarii pentru pielărie și industria cauciucului; zeci și zeci de produse cerute în industriile menționate au fost realizate pe baza cercetărilor institutului ICECHIM și laboratoarelor uzinale, îndeosebi „Azur"-Timișoara.

Pentru industria textilă, fabrica din Timișoara produce agenți de spălare, agenți de dispersare-emulsionare, produse de apretare, încleiere și produse ajutătoare.

O imagine asupra diversității acestor produse o poate da o simplă enumerare a aplicațiilor produselor ajutătoare în industria textilă. Deci: albire, apretare, carbonizare, descleiere, detașare, dizolvarea coloranților, emulsionare, fierbere, filare, hidrofobizare, împiedicarea formării săpunului de calciu, imprimare, încleiere, înmuiere, mercerizare, opărire, piuare, retratarea vopsirilor, săpunire, spălare, vopsire. Așadar peste 20 de operații care cer fiecare un număr apreciabil de produse chimice, după cum urmează a fi folosite la fire sau țesături de bumbac, celofibră, relon, melană, lînă sau teron.

Dacă tehnologia de fabricație a unora din aceste produse este relativ simplă, de exemplu, alcoolii grași sulfatați, realizarea produselor etoxilate comportă o tehnologie pretențioasă și nu este vorba numai de produse de mic tonaj, multe din ele fiind produse de masă.

Mai puțin numeroase sînt produsele auxiliare pentru industria de pielărie, grupate în agenți de ungere (în general, uleiuri sulfatate și alcooli grași sulfatați), tananți sintetici, decoloranți fixatori, agenți de hidrofobizare etc.

În prezent se acordă o atenție deosebită realizării unor sortimente noi, care să înlocuiască și alte produse care deocamdată se mai importă.

Aș dori să evidențiez faptul că aceste produse sînt absolut necesare industriei ușoare, și prin realizarea lor în țară se economisesc sume mari în valută.

În sectorul de prelucrare a industriei chimice organice un loc foarte important îl ocupă industria anvelopelor și a camerelor de aer fabricate în două mari uzine de anvelope: „Victoria"-Florești și „Danubiana"-București. Uzina de anvelope „Victoria"-Florești inițial producea în deosebi anvelope de biciclete, motociclete și mai puțin pentru autoturisme. După anul 1948, prin dezvoltări și modernizări succesive de oarecare amploare, uzina a ajuns la o producție apreciabilă, o dată cu o diversificare accentuată a sortimentului. În prezent se produc, în cantitate mare, anvelope grele pentru camioane și tractoare, de asemenea, anvelope pentru avioane.

În anul 1962 a fost dată în funcțiune uzina „Danubiana", cu o capacitate de 1 mil. de garnituri (anvelope + camere de aer) pe an.

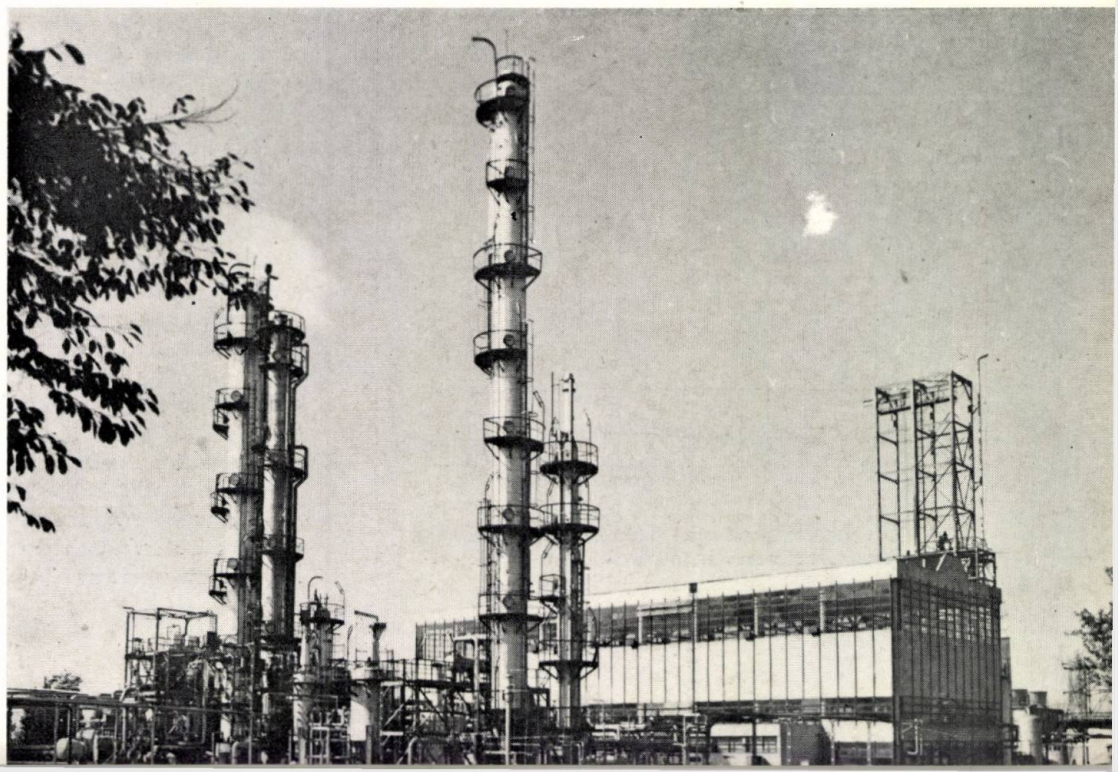
Această uzină, dispunînd de instalațiile cele mai moderne folosite în prezent pe plan mondial (instalații automatizate cu comandă centralizată bazată pe folosirea dispozitivelor electronice de programare cu cartele perforate, prese de vulcanizare autoformatoare automatizate, aparatură de laborator modernă pentru determinarea parametrilor fizico-mecanici și fizico-chimici, iar urmărirea realizării producției pe flux printr-o stație centrală de dispecerat dotată cu mașini de calcul de tip digital), realizează produse de calitate superioară. La scurt timp după trecerea noii uzine în regim de producție a început și exportul nostru de anvelope și camere. În acest an în luna mai uzina a atins cifra de 1 mil. garnituri exportate, a căror valoare acoperă integral valuta cheltuită pentru achiziționarea utilajelor și instalațiilor importate pentru dotarea ei.

Menționez că au fost importate numai utilajele pentru noua uzină și modernizarea celei vechi, nu și tehnologia, care aparține tehnicienilor noștri ca și proiectele de matrițe pentru toate tipurile de anvelope care se fabrică în prezent. În acest an se realizează la cele două uzine șase tipodimensiuni de anvelope de bicicletă, pentru scutere și motociclete, 30 pentru autoturisme și microbuze, 15 pentru tractoare și mașini agricole și 9 pentru avion. Fiecare din acestea se fabrică cu mai multe profile ale benzii de rulare, după condițiile de exploatare cărora le sînt destinate.

Industria de anvelope a asimilat în fabricație un important număr de produse chimice, printre care cauciucul sintetic Carom 1500, care a înlocuit cauciucul butadienstirenic importat din vest și a deschis calea exportării lui în această zonă, cauciucurile stereospecifice înlocuitoare de cauciuc natural, negrul de fum HAF, produs în țară la uzina de la Pitești, antiozonanți specifici contra îmbătrînirii premature a anvelopelor în zonele cu climă excesivă (tropicală sau polară) și la acțiunea microorganismelor, rețele cord poliaminice fabricate la U.F.S.-Săvinești, un înlocuitor de stearină importată (Causteritul) și altele.

În prezent, tehnicienii noștri din uzinele de anvelope, laboratorul central de anvelope și birourile de proiectare își concentrează eforturile pentru mărirea duratei de rulaj a anvelopelor produse și realizarea celorlalte performanțe ale concurenței străine.

Sintetizînd cele arătate pînă aici se poate afirma că eforturile depuse de specialiștii din diferitele subramuri ale industriei chimice organice au fost încununate de succes. Vechile unități de producție au fost mărite și modernizate; s-au creat capacități noi de producție, datorită realizărilor petrochimiei, care a permis nu numai înlocuirea materiilor prime clasice, ci și lărgirea gamei acestora, cu consecințe pozitive asupra diversificării produselor finite.



COMBINATUL CHIMIC-VICTORIA. INSTALAȚIA DE METANOL

I. V. Buda

RITMURI SUSȚINUTE ÎN INDUSTRIA METALELOR NEFEROASE

Directivele Congresului al IX-lea al Partidului Comunist Român cu privire la dezvoltarea economiei naționale în perioada 1966—1970 au prevăzut ritmuri susținute de creștere a producției și în ramura industriei metalelor neferoase. Traducerea în viață a directivelor a permis ca, într-o perioadă relativ scurtă, această ramură importantă a industriei românești să cunoască o dezvoltare deosebită a producției metalelor neferoase și a unor produse chimice, iar din punctul de vedere al nivelului tehnic țara noastră să se situeze printre țările avansate în acest sector de activitate industrială.

Acum, în perioada penultimului an al planului cincinal, constatînd cu satisfacție rezultatele obținute pînă în prezent, se poate afirma cu certitudine că sarcinile trasate metalurgiei neferoase de cel de-al IX-lea Congres al partidului vor fi nu numai realizate, ci substanțial depășite.

Astfel, dacă valoarea producției globale și marfă pe ramură a fost depășită, pe perioada 1966—1968, cu 1,1 miliarde lei, se poate prelimina, că pînă la sfîrșitul cincinalului, depășirea va fi de peste 2,2 miliarde lei.

Această depășire a producției globale și marfă s-a obținut, în special, pe seama depășirii planului de producție la alumină, aluminiu, zinc, bronzuri, aliaje pe bază de plumb și zinc, precum și la o serie de produse chimice ce rezultă ca producție secundară alături de producția de bază.

Față de anul 1959, considerat ca an de bază (fig. 1), producția globală a sectorului a crescut de 3,4 ori

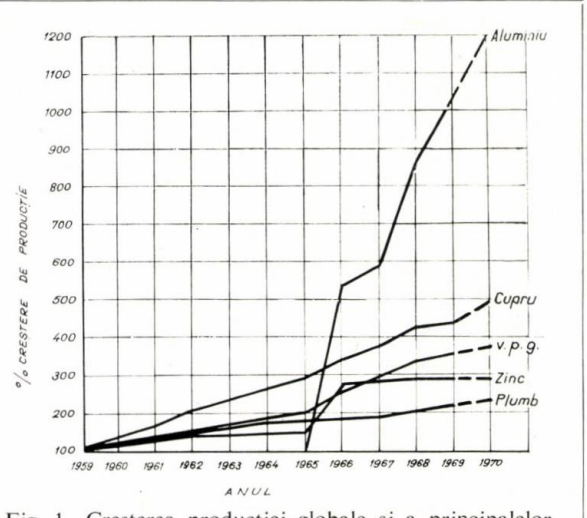


Fig. 1. Creșterea producției globale și a principalelor metale neferoase în perioada 1959—1970.

pînă în 1968 și va crește de aproape 3,8 ori pînă în 1970, ceea ce reprezintă un ritm mediu anual de creștere de 13% pe întreaga perioadă și de 14% pe perioada cincinalului 1966—1970, față de 11,5% planificat.

Realizarea unor asemenea ritmuri înalte de creștere a producției a fost posibilă datorită grijii și atenției pe care conducerea de partid și de stat o acordă acestei ramuri industriale, căreia i s-au alocat importante fonduri de investiții. Aceste fonduri au fost folosite în cea mai mare parte pentru crearea unor noi uzine de metalurgie neferoasă și pentru construirea de secții și capacități noi, în vederea valorificării mai bune a bazei de materie primă. În plus, au fost modernizate unele sectoare din vechile uzine, care prezentau un grad avansat de uzură fizică și morală.

Volumul fondurilor investite în uzinele noi, cît și în modernizarea unor secții vechi, a dus la o creștere susținută a producției de cupru, plumb și zinc (fig. 1), față de anul 1959, iar în comparație cu anul 1938 practic nu se poate compara, cunoscînd că producția de zinc a început după 1940, iar producția de Pb și Cu era de circa 10% din cea care se realizează în prezent.

În această perioadă s-a născut una dintre cele mai tinere ramuri ale industriei românești, industria aluminei și a aluminiului — uzinele de la Oradea și Slatina — ajungîndu-se într-un timp foarte scurt la un nivel de producție care situează țara noastră alături de țările mari producătoare de aluminiu. Ritmul deosebit de creștere a producției acestui metal (fig. 1) va permite ca, în anul 1970, să se producă de peste 12 ori mai mult aluminiu decît în anul 1965, ceea ce reprezintă o depășire cu circa 40% a prevederilor inițiale din planul cincinal.

Tot în această perioadă au fost construite și date în exploatare alte unități de producție noi, ca: uzina de cupru din cadrul Combinatului chimico-metalurgic-Baia Mare și uzina de plumb și zinc de la Copșa Mică. Amplificarea capacității de rafinare electrolitică a cuprului de la Baia Mare și noua secție de rafinare electrolitică a plumbului de la Copșa Mică, realizate aproape concomitent, completează și integrează fluxurile tehnologice ale acestor două mari uzine, eliminînd totodată procedeele termice mai vechi, cu economicitate mai scăzută și cu nocivități ridicate.

Pentru satisfacerea necesităților economiei naționale cu unele produse chimice derivate din metalurgia neferoasă, au fost construite o serie de instalații noi, dintre care se citează fabrica de oxizi de plumb (miniu

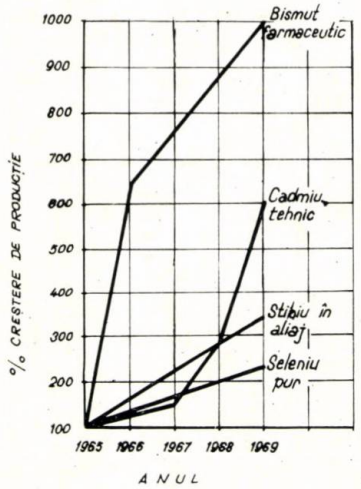


Fig. 2. Creșterea producției principalelor metale însoțitoare pe perioada 1965—1969.

și litargă) și instalațiile de fabricare a sulfaților de cupru, fier și zinc.

Ca o reflectare a imperativului economic privind valorificarea cît mai complexă și completă a surselor de materie primă, paralel cu construirea noilor uzine de metale neferoase și grele și ca anexe ale acestora, au fost realizate fabrici moderne de acid sulfuric de contact, cu capacități de cîte 100 000 t/an, care valorifică sulful din concentratele metalifere sulfuroase.

În aceeași direcție se înscrie și construirea noii uzine chimico-metalurgice „Neferal" din București, intrată în funcțiune în anul 1965, care preia și continuă, pe baza unor tehnologii superioare și rentabile, tradiția și experiența vechii uzine „Solex"—București. Profilată pe producția de metale și aliaje de metale neferoase secundare, această uzină concretizează două tendințe, manifestate de altfel și pe plan mondial, de creștere a ponderii producției metalelor și aliajelor din metale vechi și deșeuri industriale în totalul producției de metale neferoase și de diversificare tot mai largă a sortimentului de aliaje. În prezent, această uzină produce un număr de peste 20 de tipuri de aliaje noi, în comparație cu anul 1966, printre cele mai noi, numărîndu-se aliajele de lipit cu miez decapant de tip „fludor", care înainte se aduceau din import.

O atenție deosebită a fost acordată sporirii producției metalelor însoțitoare prin valorificarea unor zăcăminte din țară și, în special, prin mai buna valorificare a lor din subprodusele și produsele intermediare ce rezultă în procesele metalurgiei cuprului, plumbului, zincului și la fabricarea acidului sulfuric. Prin creșterea producției la unele din aceste metale (fig. 2) s-a ajuns la satisfacerea necesarului intern, creîndu-se și unele disponibilități pentru export.

Creșterea producției a permis satisfacerea necesităților crescînde de metale neferoase în celelalte ramuri industriale, iar excedentul pentru export a crescut în salturi mari (fig. 3), ajungîndu-se ca, în anul 1969, valoarea acestuia pe ansamblul sectorului să fie aproape de 10 ori mai mare decît în 1960.

Creșterea eficienței economice

Paralel cu sporirea și diversificarea producției, au fost depuse eforturi însemnate pentru mărirea eficienței ei economice. Datorită eforturilor materiale pentru dotarea tehnică și organizării pe baze moderne a producției în sector, productivitatea muncii a crescut an de an, iar cheltuielile materiale de producție au fost în continuă scădere.

Așa cum rezultă din tabela 1, productivitatea muncii va fi în anul 1970 de 1,52 ori mai mare față de productivitatea realizată în anul 1965, ceea ce reprezintă o depășire cu 73% a sarcinii prevăzute în cincinal.

Tabela 1

CREȘTEREA PRODUCTIVITĂȚII MUNCII ÎN METALURGIA NEFEROASĂ ÎNTRE ANII 1965–1970

	Anul					
	1965	1966	1967	1968	1969	1970
Productivitatea muncii (valoarea producției globale/salariat), %	100	110,4	124,9	141,1	147,5	152,0

Rolul determinant în asigurarea acestui ritm de creștere a productivității muncii l-a avut asimilarea tehnologiilor moderne pentru fabricarea aluminiului, zincului, plumbului și cuprului.

Pentru exemplificare, în tabela 2 se arată nivelurile de productivitate a muncii în mărimi fizice, realizate în ultimii doi ani și estimate pe anul în curs, pentru metalurgia cuprului, zincului și plumbului, comparativ — la cupru — între uzina veche de la Zlatna și noua uzină din Baia Mare, iar — la zinc — între instalațiile vechi de distilare a zincului în cuptoare

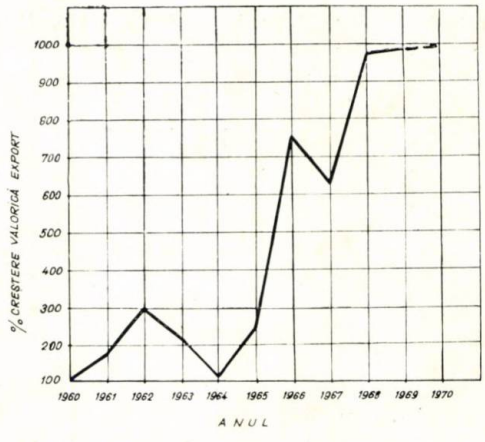


Fig. 3. Creșterea valorică a exportului sectorului de metalurgie neferoasă pe perioada 1960—1970.

Tabela 2

CREȘTEREA PRODUCTIVITĂȚII MUNCII ÎN METALURGIA CUPRULUI, ZINCULUI ȘI PLUMBULUI, COMPARATIV ÎNTRE INSTALAȚIILE VECHI ȘI INSTALAȚIILE NOI

Metalurgia	Uzina	Secția sau instalația	U/M	Anii		
				1967	1968	1969
Cuprului	U.C.M.—Zlatna	uzina de cupru	t șarjă/muncitor	328,7	351,7	375,7
	C.C.M.—Baia Mare	uzina nouă de cupru	t șarjă/muncitor	444,5	693,4	750,0
Zincului și plumbului	U.C.M.—Copșa Mică	cuptoare distilare retorte orizontale	t metal zinc/muncitor	33,2	30,2	29,1
		instalație I.S.P.	t metal (zinc + plumb)/muncitor	83,7	107,6	112,9

cu retorte orizontale de la Copșa Mică și instalația de topire concomitentă a zincului și plumbului în furnalul ISP (Imperial Smelting Processes) de la aceeași uzină.

Ca urmare a creșterii productivității muncii, gospodăririi cu mai multă grijă a materiilor prime, ceea ce a avut ca rezultat direct rentabilizarea tuturor produselor, precum și datorită organizării raționale atît în cadrul fiecărei uzine, cît și pe întregul sector, nivelul cheltuielilor materiale de producție a scăzut simțitor. În anul 1969, de exemplu, cheltuielile de producție la 1 000 lei producție-marfă — în prețuri cu ridicata de întreprindere — sînt cu 121,5 lei mai mici față de 1965 și cu 37 lei mai mici decît nivelul prevăzut pentru acest an în planul cincinal.

Posibilitățile de reducere mai substanțială a cheltuielilor de producție au fost însă limitate de influența negativă pe care o au concentratele de plumb, zinc și cupru, ale căror conținuturi, în scădere la metale utile și în creștere la impurități (în special fier) diminuează simțitor randamentele de extracție.

Întrucît ponderea materiilor prime în costurile totale de producție este deosebit de mare în metalurgia metalelor neferoase grele (peste 85%), calitatea mai slabă a concentratelor, față de cea avută în vedere la proiectarea instalațiilor, determină nu numai randamente ceva mai scăzute decît cele ce se obțin în străinătate pe instalații similare ci, ca o consecință firească și o eficiență economică mai scăzută.

Lărgirea bazei de materii prime și asimilarea unor tehnologii noi

a. *Aluminiul*

Planul cincinal 1971—1975 prevede creșterea în continuare a producției în ramura metalurgiei neferoase.

Metalul a cărui producție va avea cel mai înalt ritm de creștere este aluminiul. Numai pînă în anul 1975 producția de aluminiu se va dubla, ceea ce depășește cu mult cele mai îndrăznețe estimări ce se fac pe plan mondial și care evaluează dublarea producției de aluminiu la fiecare 10 ani.

Această dezvoltare deosebită a metalurgiei aluminiului în țara noastră presupune sarcini deosebite cu privire la asigurarea bazei de materii prime, între care bauxita continuă să ocupe primul loc.

În afara bauxitei, țara noastră dispune și de rezerve importante de alte materii prime nebauxitice, prin a căror valorificare se poate înlocui o cantitate importantă din această materie primă clasică pentru fabricarea aluminei, asigurîndu-se astfel și o perioadă mai îndelungată de exploatare a zăcămintelor de bauxită. În plus, dacă se ține seama de faptul că pentru o tonă de aluminiu se consumă circa 4,6 t bauxită, în valoare de aproximativ 50 $/t de aluminiu, punerea în valoare în cel mai scurt timp a celorlalte surse de materii prime cu conținut de Al_2O_3 se impune ca o necesitate economică, acestea fiind relativ mai accesibile ca preț și ca exploatare.

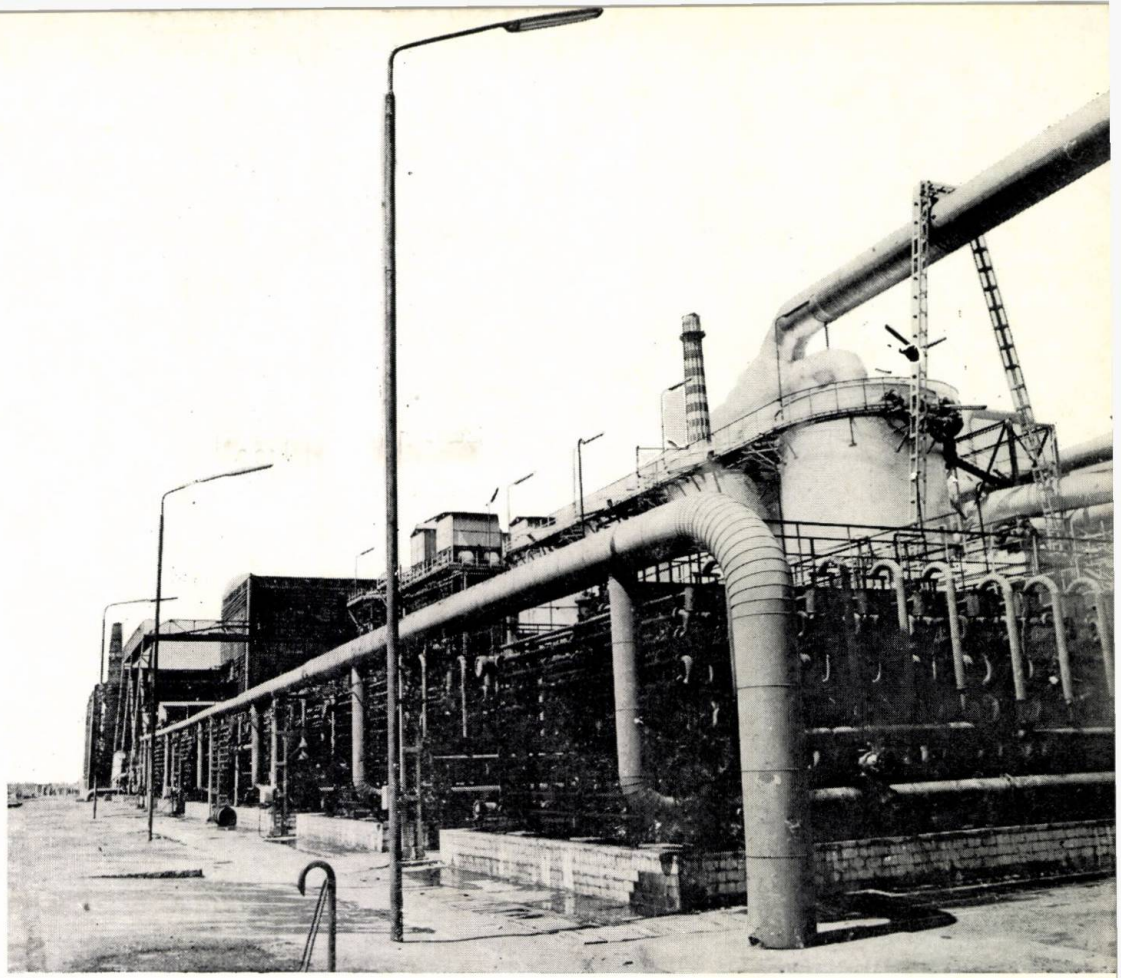
În tabela 3 se arată calitatea materiilor prime care constituie obiectul cercetărilor actuale pentru extragerea aluminei.

Cercetările efectuate la Institutul de cercetări și proiectări pentru metalurgia metalelor neferoase și rare (IMNR) s-au axat în primul rînd pe cenușile rezultate din arderea cărbunilor din Valea Jiului. Rezultatele obținute în fază de laborator confirmă posibilitățile tehnologice de extragere a aluminei din această materie primă. Avantajele ei constau în conținutul relativ ridicat de alumină (27%), în faptul că se găsește depozitată sub formă măcinată în cantități care, la nivelul anilor 1973—1974, pot asigura o producție de circa 200 000 t alumină/an și în aceea că există perspectiva dezvoltării treptate în viitor a acestei baze de materie primă.

În afara avantajelor enumerate, prin valorificarea cenușilor de cărbuni vor fi influențate pozitiv și costurile de producție ale energiei electrice la termocentralele care utilizează acest tip de cărbune.

În vederea definitivării tehnologiei de prelucrare a cenușilor de cărbuni, vor fi accelerate cercetările la faza-pilot, pentru care există fonduri alocate și sînt în curs lucrările de amenajări corespunzătoare și vor fi definitivați parametrii tehnico-economici pe baza cărora să se poată trece într-un timp scurt la verificările semiindustriale.

Paralel cu cercetările pe cenuși de cărbuni, vor începe cercetări pentru extragerea aluminei din șisturi pirofilitice și bituminoase — atît separat, cît și



UZINA CHIMICO-METALURGICĂ — COPŞA MICĂ

în amestec cu cenuşi — şi se vor continua cercetările pentru extragerea aluminei din nefelinele sienitice.

b. *Metale neferoase grele*

Faptul că baza de materii prime miniere pentru producţia metalelor neferoase grele — plumb, zinc şi cupru — este limitată începînd încă din actualul cincinal, se pun probleme deosebite atît sectorului minier, cît şi sectorului metalurgic.

Prelucrarea chimico-metalurgică a unor concentrate metalurgice din ce în ce mai diluate în elemente utile, impurificate cu elemente care generează cantităţi sporite de zgure, este mai dificilă din punct de vedere tehnic şi se răsfrînge direct asupra eficienţei economice a procedeelor. De exemplu, în anul 1970, deşi cantitatea de concentrate de plumb, zinc şi cupru creşte, faţă de prevederile iniţiale ale cincinalului, cu 5,2%, conţinutul de metal scade global cu 5,3%. Numai la concentratele selective de plumb conţinutul scade cu aproape 12 unităţi.

În scopul valorificării optime ca economicitate, a fondului de metal din minereuri, avînd în vedere condiţiile amintite, s-a ţinut seama ca — la alegerea tehnologiilor pentru ale căror instalaţii se vor face noile investiţii de dezvoltare a sectorului metalurgic — să se creeze sectorului minier condiţii de realizare a unor randamente de extracţie superioare încă din faza de preparare (concentrare) a minereurilor, prin trecerea de la flotarea selectivă la flotarea colectivă a unora din acestea.

În tabela 4 se arată creşterea relativă a ponderii producţiei de concentrate colective de plumb-zinc impurificate cu cupru şi fier, faţă de suma producţiei de concentrate selective de plumb, de zinc şi concentrate colective de plumb-zinc de tip superior (Pb + + Zn — 55%).

Dificultăţile întîmpinate de cercetători pentru definitivarea unei tehnologii corespunzătoare de prelucrare a concentratelor colective de plumb-zinc impurificate sînt determinate nu numai de prezenţa simultană a celor trei elemente utile, avînd comportări diferite în procesele fizico-chimice, dar, mai ales, de prezenţa fierului în conţinut foarte ridicat, impuritate deosebit de dăunătoare.

Prin cercetările întreprinse în ţară şi în străinătate, pe acest ultim tip de concentrate, s-a urmărit găsirea unor procedee care să permită obţinerea directă a

Tabela 3

COMPOZIŢIA DIVERSELOR MATERII PRIME NEBAUXITICE PENTRU EXTRAGEREA ALUMINEI

Nr. crt.	Denumirea materiilor prime	Compoziţia, %							Pierderi la calcinare
		Al_2O_3	SiO_2	Fe_2O_3	CaO	MgO	Na_2O K_2O	TiO_2	
1	Cenuşi de cărbuni	27,4	49,2	10,1	4,30	1,86	2,25	1,2	—
2	Şisturi pirofilitice	27,5	48,0	2,5	0,30	0,60	2,25	—	8
3	Şisturi bituminoase	28,0	52,0	15,0	2,50	0,70	2,20	1,2	—
4	Nefeline sienitice	19,0	55,0	4,5	3,70	2,30	11,00	1,5	—

Tabela 4

CREȘTEREA PONDERII CONCENTRATELOR CALITATIV INFERIOARE FAȚĂ DE CONCENTRATELE CALITATIV SUPERIOARE, ÎN METALURGIA PLUMBULUI ȘI ZINCULUI: 1968–1970

Tipurile de concentrate	Anii							
	1968	1969	1970	1971	1972	1973	1974	1975
Suma concentratelor selective de Pb, de Zn și concentratelor colective de Pb-Zn tip superior, %	100	100	100	100	100	100	100	100
Suma concentratelor colective de Pb — Zn impurificate cu Cu și Fe, %	7,8	18,2	26,0	45,6	52,8	56,3	64,0	64,0

zincului și a plumbului ca metale de primă extracție și a unei mate cuproase.

Încercările industriale făcute pe instalația de topire concomitentă a plumbului și zincului de la Copșa Mică (I.S.P.) au scos în evidență o gamă de dificultăți care infirmă, practic, o asemenea prelucrare a acestui tip de concentrate. Dintre aceste dificultăți se semnalează imposibilitatea obținerii cuprului sub formă de mată și generarea unor cantități mari de zgure care diminuează foarte mult randamentele de extracție la toate cele trei metale.

Pînă în prezent se are în vedere o singură tehnologie verificată industrial pentru acest fel de concentrate, și anume topirea în cuptoare cu cuvă scurtă. Faptul că și această tehnologie prezintă inconvenientul obținerii plumbului și zincului sub formă de oxizi, ceea ce impune alte trepte intermediare de prelucrare de la oxizi la metale, face necesară continuarea cercetărilor atît în țară, cît și în străinătate, în vederea perfectării unei tehnologii prin care să se asigure extracția celor trei metale din concentratele amintite la niveluri superioare și cu costuri cît mai reduse posibil.

O altă sursă de lărgire a bazei de materii prime pentru producția de zinc, plumb și cupru o constituie cenușile de pirită depozitate în haldele fabricilor de acid sulfuric și cele din producția curentă a acestor fabrici.

Prelucrarea cenușilor de pirită, în scopul recuperării metalelor neferoase, după o prealabilă eliminare a arsenului, le va face apte pentru a fi prelucrate în continuare ca minereu de fier în siderurgie.

Cantitativ, stocul de cenuși depozitate, împreună cu cele din producția curentă, reprezintă o sursă importantă de metale neferoase și de minereu de fier. Numai prin prelucrarea a 500 000 t cenuși/an s-ar putea obține circa 5 000 t metale neferoase și circa 450 000 t minereu de fier bun pentru siderurgie, în valoare globală de peste 36 mil. lei-valută.

Cunoscînd că majoritatea metalelor valorificabile din cenușile de pirită sînt deficitare pentru economia națională și că importul lor pune probleme din punct de vedere valutar și al surselor de aprovizionare din străinătate, considerarea ca atare a prelucrării cenușilor de pirită se impune în mod deosebit.

Ca tehnologie, există încă dificultăți determinate de particularitățile fizice ale cenușilor de pirită românești (granulație foarte fină) și de conținutul ridicat de arsen.

În tabela 5 sînt arătate compozițiile chimice ale cenușilor de pirită și minereului de fier sub formă de pelete ce se poate obține prin prelucrarea cenușilor.

Cercetările efectuate pînă în prezent au confirmat posibilitatea tehnică a realizării compoziției menționate în tabela 5 a minereului de fier, iar practica industrială, în special în R. F. a Germaniei, a demonstrat posibilitatea prelucrării fără dificultăți, în furnal, a minereului de fier obținut.

Pentru punerea cît mai devreme în circuitul economic a metalelor neferoase din cenușile de pirită, vor fi finalizate cercetările întreprinse în țară și în străinătate, astfel încît lucrările de investiții să înceapă în anul 1971.

Tot în direcția creșterii bazei de materii prime a producției de plumb, zinc și cupru, se fac cercetări în țară și în străinătate pentru prelucrarea zgurelor din halde și a celor din producția curentă de la instalațiile de topire a concentratelor de plumb și de zinc, zgure cu conținuturi importante de metale utile valorificabile.

Știind că aceste zgure se găsesc depozitate la suprafață, iar suma Zn + Pb (8—9%) este mai mare în comparație cu suma acelorași metale din minereuri, rezultă oportunitatea economică a prelucrării lor.

Stadiul actual al cercetărilor întreprinse în acest domeniu pe linia flotării zgurelor și a topirii electrotermice sau prin procedeul Füming, permite să se întrevadă posibilitatea începerii investițiilor în avans față de termenele planificate în proiectul planului cincinal 1971—1975.

Tabela 5

COMPOZIȚIILE CHIMICE ALE CENUȘILOR DE PIRITĂ ȘI MINEREULUI DE FIER CE SE POATE OBȚINE PRIN PRELUCRAREA LOR

Nr. crt.	Materialul	Compoziția chimică medie, %						Rezistența mecanică, kg/peletă
		Fe	Cu	Pb	Zn	As	S	
1	Cenuși de pirită	55	0,8	1	1,8	0,3	2,1	—
2	Minereu de fier (pelete) ce se obține din prelucrarea cenușilor	57	0,03	0,03	0,02	0,03	0,03	100—150

c. *Metale însoțitoare și metale extrapure*

Deși producția de metale însoțitoare a cunoscut creșteri însemnate în ultimii ani, nivelul de recuperare a lor din subprodusele metalelor de bază rămîne încă nesatisfăcător.

Astfel, randamentul de extracție a cadmiului din subprodusele metalurgiei zincului este încă sub 40%, iar a seleniului din subprodusele metalurgiei cuprului, cît și din nămolurile ce rezultă la spălarea gazelor din fabricile de acid sulfuric este de circa 30%, în timp ce recuperarea indiului, germaniului și vanadiului este încă în fază de început.

Producția de cadmiu care, în anul 1969, va fi de peste două ori mai mare decît în anul 1968, va crește în continuare. Cercetările făcute la I.M.N.R. în fază-pilot și la U.C.M.—Copșa Mică la nivel industrial vor permite, în continuare, încă o dublare a cantității de cadmiu tehnic produs prin recuperarea sa din apele de spălare a gazelor condiționate și de la filtrul electric al secției de aglomerare din cadrul instalației I.S.P.

La C.C.M.—Baia Mare este în curs de cercetare în fază industrială o tehnologie de prelucrare a prafurilor volatile rezultate la instalația de topire în suspensie a concentratelor de cupru. Definitivarea acestei tehnologii va aduce, de asemenea, sporuri însemnate ale producției de cadmiu, indiu și seleniu.

Cea mai importantă sursă de materie primă pentru producția de seleniu o constituie nămolurile selenioase de la fabricile de acid sulfuric care, în prezent, se prelucrează numai parțial. Urmează ca, prin lucrările de investiții ce vor fi terminate pînă în anul 1971, producția de seleniu să depășească necesarul intern și să se asigure un excedent important pentru export. Calitativ, se impune ca producția acestui metal să atingă un grad ridicat de puritate (minimum 99,95%), care să satisfacă integral necesarul industriei electrotehnice, mai ales la fabricarea redresoarelor cu seleniu.

Pentru diversificarea producției și pentru satisfacerea cerințelor din ce în ce mai mari ale celorlalte ramuri industriale în metale rare, extrapure și aliaje speciale ale acestora, semiconductoare etc., materiale deficitare în prezent, s-au încheiat cercetările și este în curs de elaborare documentația tehnico-economică pentru construirea unei secții de metale extrapure în cadrul uzinei „Neferal" din București. Profilul acestei secții, care urmează să fie pusă în funcțiune în următorii cîțiva ani, se axează, la început, pe producția de germaniu, indiu și siliciu extrapure, producția aliajelor acestor metale, urmînd să fie lărgită în viitor.

Un alt subprodus, de data aceasta din hidrometalurgia aluminei, este nămolul roșu, materie primă valoroasă pentru fabricarea pentoxidului de vanadiu, utilizat, în special, la fabricarea catalizatorilor necesari industriei acidului sulfuric.

Cercetările făcute de un colectiv al Uzinei de alumină—Oradea au demonstrat posibilitatea valorificării economice a vanadiului, sub formă de pentoxid și urmează ca, pînă în anul 1971, gama produselor sectorului să se lărgească cu acest nou produs, ceea ce va permite o diminuare însemnată a importului de catalizatori pe bază de vanadiu.

UZINA CHIMICO-METALURGICĂ „NEFERAL" — BUCUREȘTI

F. Bucur, C. Sîrbu, P. Scârlete și A. Bernstein

INDUSTRIA DE MEDICAMENTE UN SECTOR PROSPER AL INDUSTRIEI CHIMICE DIN ROMÂNIA

Industria de medicamente este unul dintre sectoarele cele mai eficiente ale industriei chimice, valorificînd superior materiile prime furnizate de aceasta, în special, de industria chimică organică de bază și de industria petrochimică. Astfel, numai în domeniul sintezei organice, materiile prime de bază (hidrocarburile alifatice și aromatice, alcoolii, acizii, oxoderivații și aminele inferioare, ureea etc.), cu prețuri cuprinse între 10 și 100 lei val./kmol, își ridică valoarea prin transformare în substanțele organice de mic tonaj — intermediari necesare industriei de medicamente, coloranți etc. la 300—3 000 lei val./kmol (unele ajungînd chiar la 50 000 lei val./kmol) și mai departe prin transformare în medicamente (substanțe active) pînă la 10 000—100 000 lei val./kmol (unele depășind chiar 10 000 000 lei val./kmol). Prin condiționarea lor sub diferite forme galenice, valoarea crește și mai mult.

Pentru a se putea realiza o astfel de valorificare, este necesară o cooperare strînsă, pe baza unui plan unitar de dezvoltare între industria de medicamente și celelalte sectoare ale industriei chimice furnizoare de materii prime. În același timp — pentru asigurarea economicității investițiilor — este necesar să se țină seama de stadiul, de conjunctura și de tendințele de dezvoltare ale sectoarelor respective pe plan mondial și de posibilitățile de cooperare internațională

În condițiile de început, industria noastră de medicamente a trebuit să se orienteze în așa fel încît:

— să satisfacă cererile interne de medicamente, în special, pentru produsele de larg consum, prin utilizarea maximală și dezvoltarea instalațiilor de producție existente, prin construirea unor linii tehnologice pentru noi produse, din materii prime indigene, pe baza tehnologiilor elaborate de Institutul de cercetări chimico-farmaceutice, laboratoarele uzinale sau alte unități de cercetare ale Ministerului Învățămîntului, Academiei Republicii Socialiste România etc. sau prin procurarea din import a substanțelor active comercializate pe piața mondială și condiționarea lor în țară;

— să lărgească gama de produse puse la dispoziția rețelei sanitare pentru aprecierea comparativă a acestora, în vederea orientării viitoarelor cercetări spre produsele cele mai utile terapeuticii. Pentru aceasta s-a recurs la condiționarea în țară a cît mai multor produse din cele pentru care Ministerul Sănătății și-a manifestat interesul. Această orientare i-a permis și un contact mai larg cu diferite firme producătoare de medicamente din străinătate, care a creat premisele dezvoltării comerțului exterior de medicamente și ale orientării producției spre sortimentele cele mai eficiente față de baza de materii prime indigene, precum și ale abordării unei cooperări cu străinătatea;

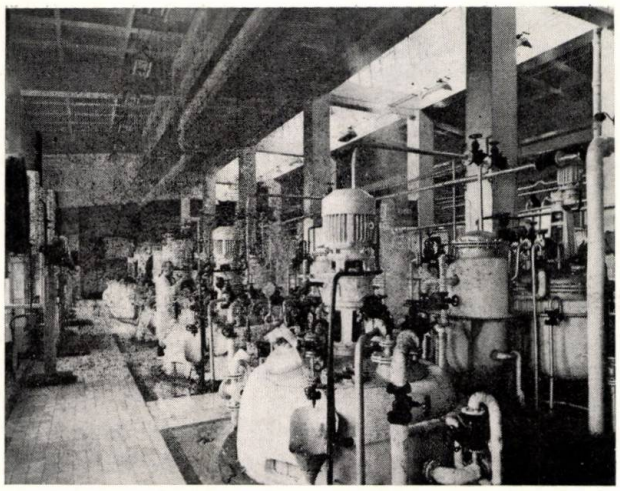
— să-și asigure o dezvoltare armonioasă, echilibrată în ceea ce privește importul de materii prime (intermediari organici, substanțe active, substanțe auxiliare pentru condiționare, materiale auxiliare pentru ambalaje etc.) față de utilizarea celor fabricate în țară, urmărind creșterea continuă a gradului de integrare a industriei de medicamente și al acesteia în ansamblul industriei chimice, pentru îmbunătățirea economicității;

— să-și ridice continuu potențialul de asimilare de produse noi, de modernizare a formelor galenice și de competiție calitativă pe piața mondială prin dezvoltarea treptată a cercetării de la produse simple, care se obțin în 1—2 faze de sinteză, la produse complexe, cu 10—15 faze, de la tehnici clasice la tehnici moderne de înaltă productivitate, selectivitate și securitate tehnologică, de la simple sinteze după literatură la metode originale brevetate în țară și în străinătate sau la produse originale, care, în domeniul medicamentului, implică echipe puternice de specialiști din domenii foarte diferite.

În dezvoltarea industriei de medicamente din țara noastră se disting următoarele etape:

Perioada dinainte de naționalizare, caracterizată prin existența mai multor laboratoare și fabrici mici, în majoritate filiale ale firmelor străine, care se rezumau la condiționarea sau la simpla ambalare în România a medicamentelor produse de firmele proprietare, în scopul raționalizării cheltuielilor de transport și al ușurării desfacerii produselor.

Perioada de după naționalizare, în care s-au pus bazele unei adevărate industrii, prin comasarea micilor întreprinderi existente, utilarea acestora, introducerea planificării, a tipizării (standardizării) medicamentelor, completarea gamei de produse din țară și import pentru a acoperi cît mai multe domenii ale terapeuticii din țara noastră, începuturile unei raționalizări a producției prin profilarea întreprinderilor create și diversificarea formelor farmaceutice la nivelul posibilităților etapei etc. Activitatea de început a industriei de medicamente a fost coordonată de Ministerul Sănătății, căruia îi erau subordonate și întreprinderile înființate în urma naționalizării.



FABRICA DE ANTIBIOTICE — IAȘI.
SECȚIA FERMENTAȚIE

Odată cu trecerea industriei de medicamente, în anul 1954, în subordonarea Ministerului Industriei Chimiei începe o nouă etapă de construire a unei baze tehnice materiale puternice, de integrare din ce în ce mai completă în ansamblul industriei chimice, de orientare spre folosirea maximală a resurselor de materii prime interne și de aliniere la nivelul tehnic și economic mondial.

Dezvoltarea în continuare a industriei de medicamente a decurs în strînsă corelare cu a celorlalte sectoare ale industriei chimice și ale economiei naționale, urmărind realizarea obiectivelor planificate în fiecare plan cincinal.

Primul salt calitativ a fost făcut o dată cu darea în funcțiune în anul 1955 a Fabricii de antibiotice-Iași, cu tehnologie pusă la dispoziție de către Uniunea Republicilor Socialiste Sovietice, care a pus bazele unui nou domeniu de activitate — biosinteza — în industria de medicamente. Un al doilea salt s-a înregistrat în 1963, cînd au fost date în funcțiune noi investiții, de data aceasta în sectorul de sinteză organică fină: Uzina de medicamente-București și secția de cloramfenicol la „Terapia"-Cluj, ambele pe baza cercetărilor tehnologice efectuate în țară, de către Institutul de cercetări chimico-farmaceutice.

Cele trei platforme industriale astfel create au devenit principalele centre de dezvoltare a industriei de medicamente. Paralel cu perfecționarea tehnologiilor și lărgirea capacităților produselor de bază, s-au asimilat noi produse pe baza cercetărilor efectuate în țară și s-a lărgit profilul tehnologic al intreprinderilor, urmărindu-se creșterea gradului de integrare al fiecărei întreprinderi în parte prin construirea unor capacități de condiționare proprii. În această etapă a continuat acțiunea de reutilare, modernizare și profilare a întreprinderilor.

Asimilarea tehnologiilor de fermentație a permis industriei de medicamente să-și orienteze producția și spre satisfacerea necesarului unui alt mare consumator — zootehnia —, căruia a început să-i furnizeze concentrate furajere de vitamine și de antibiotice.

Produsele de uz furajer, ca și reactivii chimici și substanțele purificate pentru diferite sectoare ale economiei, constituie un mijloc de diversificare a producției industriei de medicamente, care contribuie, prin lărgirea capacităților de producție și utilizarea mai eficientă a potențialului de cadre de specialitate, la îmbunătățirea indicatorilor săi economici. Spre sfîrșitul acestei etape, pe măsura satisfacerii necesarului intern din diferitele sortimente și a disponibilității de capacități de producție, industria de medicamente a început să exporte o parte din produsele sale, în special pe cele care nu necesitau materii prime din import și cu indicatori calitativi și economici competitivi.

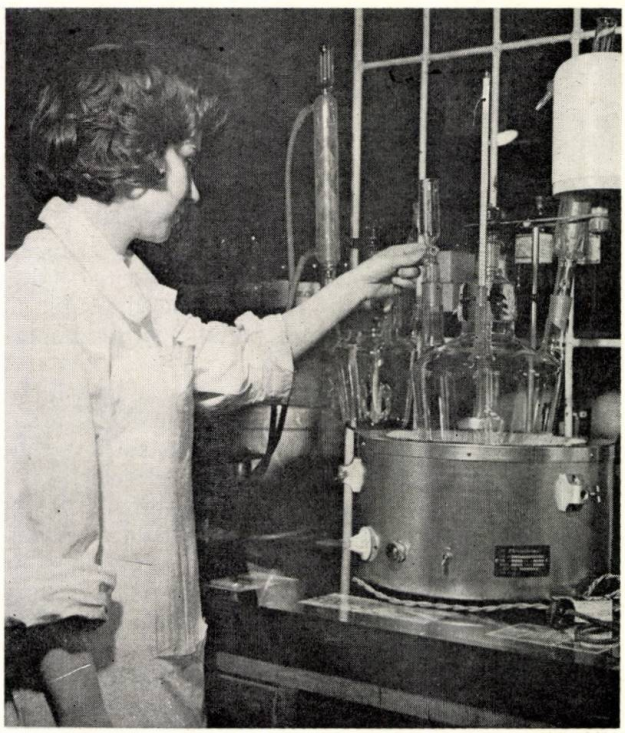
Începînd cu actualul plan cincinal, industria de medicamente a intrat într-o etapă superioară, ale cărei principale obiective sînt: sistematizarea și modernizarea platformelor industriale existente, crearea unor noi capacități de producție, în special, în domeniul substanțelor active de mare tonaj (antibiotice, vitamine), diversificarea sortimentului, îmbunătățirea indicatorilor economici ai întreprinderilor, creșterea exportului și dezvoltarea cooperării cu firmele străine. În această etapă se urmărește și crearea unor capacități de producție în domeniul sintezei organice de mic tonaj, cu caracter universal, care să permită grăbirea ritmului de asimilare în producție a medicamentelor noi. Se extinde, de asemenea, producția destinată zootehniei.

★

În prezent, industria de medicamente cuprinde opt fabrici în București, Iași și Cluj, profilate după criterii de specializare tehnologică, în funcție de baza de materii prime, de specificul instalațiilor și specialitatea cadrelor în modul următor:

— sinteză organică de mare tonaj, extracție din materiale vegetale și animale și condiționare de mare tonaj, la București;

— sinteză organică de complexitate medie și ridicată și condiționarea produselor proprii, la Cluj;



INSTITUTUL DE CERCETĂRI CHIMICO-FARMACEUTICE. ASPECT DE LABORATOR

— biosinteză (antibiotice, vitamine), înnobilarea prin sinteză parțială a produselor obținute și condiționarea produselor proprii, la Iași.

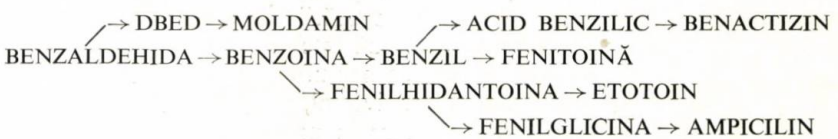
Pentru realizarea producției de medicamente, cele opt fabrici cooperează între ele și cu celelalte fabrici ale Ministerului Industriei Chimice prin livrări de intermediari, de materiale, schimburi de servicii etc. În prezent, ele furnizează aproximativ 96% din totalul medicamentelor utilizate în țară.

Printre cele mai importante medicamente în producție sînt de menționat antibiotice (penicilină, tetraciclină, eritromicină și derivații lor, streptomicină, cloramfenicol), vitamine (cianocobalamină, acid ascorbic, acid pantotenic), antipiretice (fenacetină, aminofenazonă, algocalmin), antituberculoase (izoniazidă, acid *p*-aminosalicilic) — toate fabricate integral în țară.

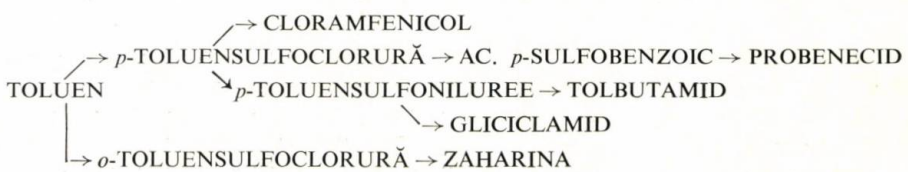
Alte produse de pondere, pentru care nu există încă condiții de a se realiza integral în țară (vitaminele A, E și riboflavina, gama globulinele, reptilaza, scopolamina, cetilpiridiniu și etionamida) se importă în vrac și se condiționează în țară în cantități satisfăcătoare pentru necesarul intern.

Profilarea întreprinderilor a constituit o preocupare permanentă a Ministerului Industriei Chimice. În domeniul de sinteză organică, pentru a se putea asigura economicitatea produselor de mic tonaj s-au construit instalații cu un caracter universal apreciabil și s-au cuplat tehnologii similare sau inrudite prin alegerea judicioasă a produselor și a procedeelor, ceea ce a dus atît la utilizarea rațională a instalațiilor, cît și la valorificarea complexă a materiilor prime.

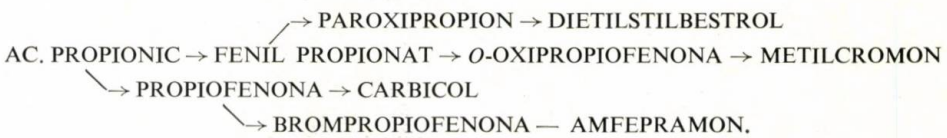
Astfel, benzaldehida fabricată în țară se folosește ca materie primă la fabricarea medicamentelor benactizin, fenitoin, etotoin, ampicilin și moldamin conform schemei:



Toluenul este valorificat în produsele tolbutamid, gliciclamid, probenecid, zaharină și cloramfenicol:



Acidul propionic — materie primă din import — se utilizează la fabricarea produselor metilcromon, amfepramon, carbicol, paroxipropion și dietilstilbestrol:



În mod similar au fost cuplate tehnologiile pentru epinefrină — izoprenalină — carbazocrom și cele pentru tolazolin — nafazolin, tehnologiile pentru hidroclorotiazid — butizid și cele pentru derivații de oxichinolină — oxichinaldină, cele pentru aminofenazonă — algocalmin.

Înnobilarea prin sinteză fină a medicamentelor clasice de sinteză, extracție sau biosinteză este o altă cale care a contribuit la diversificarea sortimentului și la ridicarea calității terapeutice a produselor.

Astfel, din morfină se obțin și derivații ei alchilați: codeina și dionina, din tetraciclină — rolitetraciclina, din penicilină G — derivații acilați ai acidului aminopenicilanic: meticilina, ampicilina, oxacilina, cloxacilina, iar din cloramfenicol — esterii săi palmitic și succinic etc.

În clasa hormonilor steroizi se fabrică acetații hidroxi- și medroxi progesteronei, pornind de la esterul hiodezoxicolic din bila de porc. Totodată s-a asimilat în industrie și prelucrarea finală a unor substanțe active accesibile comercial (progesteron, cortizon, hidrocortizon) la alte steroide active, cu un preț de cost mai ridicat (dezoxicorton, prednison respectiv prednisolon).

În domeniul extracției fito- și opoterapice se fabrică morfina, atropina, rutozidul, respectiv insulina, heparina, corticotropina, α-chimotripsina, precum și o serie de extracte care au o valoare terapeutică însemnată. În industria noastră de medicamente, ca și pe plan mondial, extracția opoterapică a avut un rol de pionierat: pe măsură ce procedeele de sinteză au permis o fabricație rentabilă a substanțelor active extrase inițial din organe și țesuturi animale, procedeele de extracție le-au cedat locul. Astfel, a fost cazul epinefrinei, al preparatelor de ocitocină sau estronă și al altor extracte care au fost înlocuite în terapeutică cu produse pure obținute sintetic.

În domeniul condiționării, industria de medicamente și-a creat capacități de producție, în toate cele trei centre, majoritatea și cea mai completă fiind

concentrată în București. Se produc soluții și suspensii injectabile, pulberi liofilizate, soluții, suspensii și emulsii pentru uz intern și extern, comprimate simple și în straturi multiple, drajeuri, granule, pulberi, capsule gelatinoase moi și tari, produse efervescente, unguente și supozitoare, bujiuri etc. Calitatea produselor condiționate este la nivelul Farmacopeei Române și a altor farmacopei de circulație mondială.

În total, în prezent, industria de medicamente fabrică aproximativ 130 de substanțe active, care, alături de alte 128 din import, prezentate în circa 1 000 de forme galenice, pentru a răspunde cît mai multor cerințe și preferințe ale corpului medical.

În cei 20 de ani de existență, industria de medicamente * a înregistrat o dinamică continuu ascendentă a producției valorice, caracteristică ce se menține și în perioada de perspectivă:

Anul:	1949	1950	1955	1959	1965	1970	1975	1980
Prod:	1	1,2	5,1	13,4	32,5	56,2	89,4	112,2

Întreaga producție a anului 1944 se realizează în prezent în trei zile, cea a anului 1949 — în cinci zile, a anului 1955 — în 28 de zile, iar a anului 1965 — în 180 de zile.

Creșteri deosebit de mari a înregistrat și va înregistra în continuare producția antibioticelor și cea a vitaminelor, două grupe de produse de mare tonaj care pînă în anul 1956 se importau ca specialități sau în vrac, consumînd pentru aceasta importante fonduri valutare. În viitor se va dezvolta mai mult și producția medicamentelor de sinteză, care asigură o valorificare superioară a materiilor prime indigene.

t/an

1950	1955	1965	1966	1967	1968	1969	1970	1975	1980
				Antibiotice					
—	—	81,9	87,5	93,7	94,5	126	135	222	244
				Vitamine					
—	0,2	54,9	71,3	83,5	95,1	164	206	360	400
				Medicamente de sinteză					
127	396	980	1 275	1 562	1 189	1 211	1 275	1 950	2 600

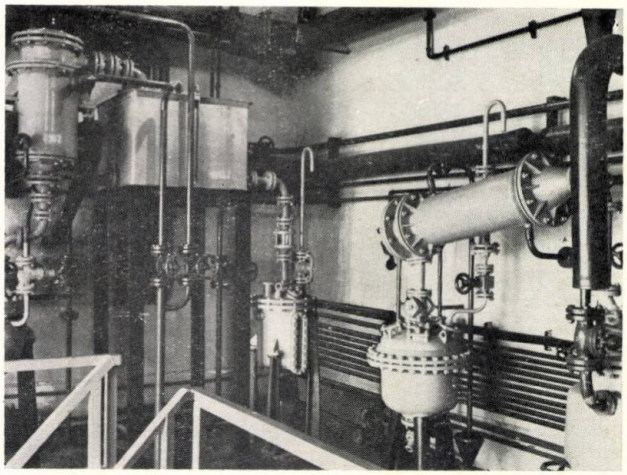
Exportul de medicamente a luat un avînt deosebit în ultimii ani, iar în continuare se prevede o creștere și mai însemnată ajungînd în anul 1975 la 25% din valoarea totală a producției.

Luînd ca an de bază anul 1965, se prevede următoarea dinamică a exportului de medicamente pentru viitoarele perioade de plan.

1965	1968	1970	1975	1980
1	3,3	3,4	18	27

O parte importantă din sporul de producție se realizează pe seama creșterii productivității muncii. Astfel, deși între 1955 și 1965 valoarea producției a crescut de 6,3 ori, numărul de muncitori s-a dublat. Pentru perioada 1970 — 1980 deși se prevede o

* Se referă numai la industria de medicamente din cadrul M. I. Ch. Nu cuprinde producția de seruri și vaccinuri pendinte de Ministerul Sănătății.



INSTITUTUL DE CERCETĂRI CHIMICO-FARMACEUTICE.
INSTALAȚIE PILOT PENTRU SINTEZA MEDICAMENTELOR

dublare a producției globale, numărul de muncitori va crește numai cu 46%.

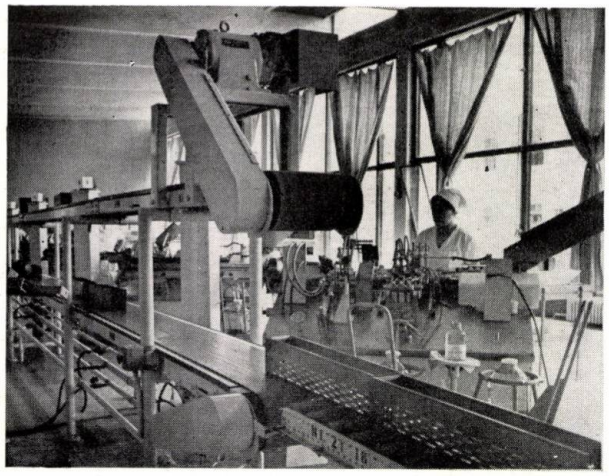
★

Creșterea potențialului de cercetare prin deplasarea unui număr însemnat de specialiști din sectoarele de producție în cele de concepție, prin modernizarea dotării institutului de cercetări și a laboratoarelor uzinale, prin coordonarea mai unitară și prin antrenarea mai eficientă a cercetătorilor în problemele legate direct de activitatea industrială, a jucat și va juca un rol principal în diversificarea sortimentului și în îmbunătățirea indicatorilor economici ai industriei de medicamente.

La continua dezvoltare și specializare a sortimentului de medicamente, o contribuție deosebită o are Institutul de cercetări chimico-farmaceutice, creat și dezvoltat și acesta în anii puterii populare. La început, activitatea de cercetare în domeniul medicamentelor a avut drept obiectiv elaborarea de procese tehnologice pentru medicamente de sinteză, de biosinteză sau de extracție (vegetală și animală), tehnologii pentru condiționarea de medicamente cu materii prime indigene sau din import, îmbunătățirea sau modernizarea procedeelor din fabricație, îmbunătățirea calității produselor, asimilarea în producție a proceselor tehnologice elaborate pentru noile medicamente etc. În marea lor majoritate, studiile efectuate și încheiate cu tehnologii noi asigurau realizarea în țară a substanțelor medicamentoase celor mai uzuale în terapeutică, folosind din ce în ce mai mult, pe măsura dezvoltării industriei chimice, materii prime indigene.

În această perioadă cercetarea a acordat o largă asistență fabricilor atît la introducerea noilor tehnologii, cît și la perfecționarea continuă a producției, fiind un factor principal în dezvoltarea producției și în diversificarea sortimentelor de medicamente.

Pe măsură ce înzestrarea laboratoarelor de cercetare ale fabricilor de medicamente s-a desăvîrșit atît cu aparatură, cît și cu personal tehnic, împărțirea sarcinilor între institutul de cercetare, unitatea de bază pentru cercetare în domeniul medicamentelor și unitățile din fabrici s-a conturat tot mai bine. Cea



UZINA DE MEDICAMENTE — BUCUREȘTI.
SECȚIA DE ÎNFIOLARE

mai bogată activitate de cercetare uzinală s-a desfășurat la fabrica de antibiotice Iași, unde s-au adus îmbunătățiri substanțiale mediilor de fermentație, cu creșterea corespunzătoare a randamentelor în procesele de biosinteză a antibioticelor și vitaminei B_{12}, s-au stabilit metode pentru selecția de sușe de fermentație, ridicîndu-se potențialul de biosinteză la peniciline, tetracicline, streptomicină etc. S-a cercetat, cu rezultate satisfăcătoare, și creșterea capacității de biosinteză a sușelor prin tratare cu radiații gama (colaborare cu Institutul de cercetări chimice). Laboratoarele uzinale de la fabricile „Sintofarm" și „Terapia", pe lîngă îmbunătățiri de tehnologii (fenacetină, cloramfenicol, pantotenat de calciu etc.) s-au ocupat și de elaborarea de tehnologii noi (ciclamat, meclofenoxat, tiocarlid și altele).

Institutul de cercetări chimico-farmaceutice are o evoluție ascendentă atît în tematica de cercetare, cît și în modul de abordare și rezolvare a problemelor. Tematica de cercetare s-a extins, treptat, asupra unor medicamente și probleme care constituie și preocuparea altor instituții științifice, mai vechi și mai bine utilate din țările industriale, iar colectivele de cercetări au adus simplificări de tehnologii și contribuții originale brevetate sau în curs de brevetare. De la cercetarea de produse, s-a trecut la cercetarea unor clase de substanțe în funcție de tehnologii sau intermediari și materii prime comune, iar în ultimii ani au fost atacate și probleme de cercetare originală.

În cercetarea de procese tehnologice pentru sulfamide, de exemplu s-au obținut pe lîngă sulfamidele antiinfecțioase (sulfatiazol, sulfacetamidă, ftalilsulfatiazol), serii de sulfamide diuretice (acetazolamidă, hidroclorotiazidă, butizidă, sulfafurazol) și antidiabetice (tolbutamidă, gliciclamidă), care sînt aplicate în industrie. În curs de cercetare sînt sulfamidele antiinfecțioase cu acțiune prelungită, ca: sulfametina și sulfafenazolul.

Hormonii steroizi ocupă în prezent un loc important în tematica de cercetare a institutului. Au fost predate industriei tehnologii, dintre care unele cu aspecte de originalitate pentru: dezoxicortonă, clortestosteronă, metiltestosteronă, acetații hidroxiprogesteronei și medroxiprogesteronei.

Prin studiile efectuate în institut și prin îmbunătățiri aduse acestora de cercetătorii din laboratoarele uzinale, se găsesc astăzi în producție industrială acidul nicotinic și nicotinamida, isoniazida și pasiniazida, medicamente pentru combaterea tuberculozei și a maladiilor cardiovasculare și urmează să intre în producție nicetamida și etionamida.

Grupa pirazolonei este reprezentată în cercetarea efectuată de institut prin antipireticele aminofenazonă și algocalmin. Din clasa hidantoinei s-au sintetizat anticonvulsivantul etotoină, antiepilepticul fenitoină și bacteriostaticul nitrofurantoină.

Printre clasele mai noi de chimioterapice pe care le-a cuprins tematica de cercetare sînt fenotiazinele și diazepinele, grupe ai căror reprezentanți posedă acțiuni farmacologice multiple: deconectantă, tranchilizantă, neuroleptică, anestezică, sedativă, antispastică, hipotensoare, antihistaminică, antialergică (clorpromazina, prometazina, promazina, levomepromazina respectiv clordiazepoxidul, diazepamul, nitrazepamul).

Reușind să-și îmbunătățească potențialul de cercetare, Institutul de cercetări chimico-farmaceutice a putut aborda și cercetarea de produse originale. Pe această linie tematica cuprinde studii de medicamente citostatice, peptide, derivați ai acidului fenoxiizobutiric, derivați ai acidului izonicotinic etc.

Cercetarea de medicamente originale românești presupune o dotare corespunzătoare a institutului cu utilaje moderne și colaborări tehnico-științifice cu specialiști din țară și din străinătate. În ceea ce privește dotarea, în ultimii ani (1966—1968) s-a mărit suprafața clădită atribuită laboratoarelor cu circa 50%, iar înzestrarea cu aparatură de cercetare și de control analitic se face treptat și în mod corespunzător.

Au fost stabilite colaborări științifice cu institute ale Ministerului Sănătății și ale Consiliului Superior al Agriculturii, cu institute și colective ale Academiei Republicii Socialiste România, cu cadre din învățămîntul superior și cu institute de cercetare din străinătate.

Paralel cu dotarea, se urmărește și diversificarea activității de cercetare, care s-a manifestat în ultimii ani prin crearea laboratorului de reactivi și a celui de ingineria proceselor din industria chimico-farmaceutică. Acesta din urmă va studia aparatura specifică de sinteză, biosinteză sau extracție, de tehnică farmaceutică industrială, de control fizico-chimic, microbiologic și farmacodinamic.

Orientarea cercetării în domeniul medicamentului se face în continuare pe obiectivele principale: asigurarea terapeuticii cu medicamentele cele mai eficace cunoscute pe plan mondial, folosind baza de materii prime din țară, valorificarea superioară a plantelor medicinale cu principii active cunoscute și cercetarea de plante medicinale pentru descoperirea de noi principii active în flora indigenă, valorificarea complexă a glandelor și subproduselor animale, obținerea de medicamente originale românești, asigurarea sectorului agricol cu o gamă largă de biostimulatori și micșorarea continuă a importului de materii prime, mărirea gamei de reactivi și solvenți organici puri fabricați în țară.

În următorul plan cincinal se vor studia în continuare antibiotice, hormoni, sulfamide, peptide biologic active, aminoacizi, enzime etc. În condiționare se vor studia forme noi farmaceutice, mijloace pentru prelungirea conservabilității medicamentelor, metode moderne de control fizico-chimic și biologic, metode proprii de screening farmacologic și, în general, se va urmări îmbunătățirea continuă a calității și prezentării medicamentelor.

Toate noile produse obținute vor contribui la diversificarea nomenclatorului de medicamente al industriei noastre, la satisfacerea mai deplină de către aceasta a cererilor interne și externe — la ridicarea potențialului său economic.

Prin cercetarea antibioticelor, vitaminelor, aminoacizilor, enzimelor — factori importanți de stimulare a creșterii animalelor, cercetarea chimico-farmaceutică își va aduce contribuția la îndeplinirea sarcinii de sporire a șeptelului țării noastre.

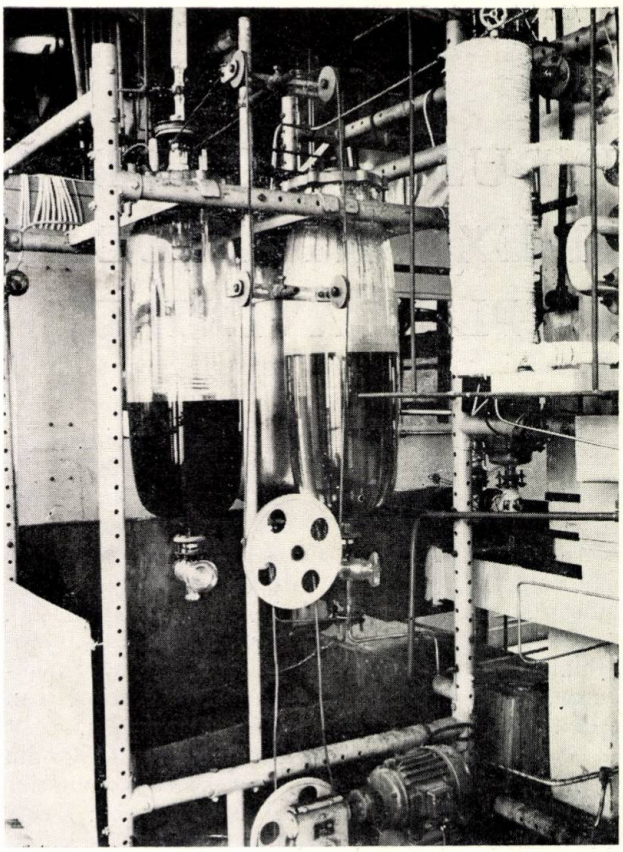
★

În perioada de perspectivă industria de medicamente se va dezvolta în ritm susținut. În acest scop investițiile prevăzute pentru cincinalul 1971—1975 sînt de 1,7 ori mai mari decît cele din actualul cincinal, iar cele pentru 1976—1980 de 1,1 ori mai mari decît cele prevăzute pentru perioada anterioară. Acestea vor fi utilizate, în special, pentru dezvoltarea capacităților de producție a substanțelor active de sinteză, biosinteză și extracție și pentru îmbogățirea capacităților de condiționare cu forme galenice moderne la nivelul cerințelor zilei.

Se va mări, de asemenea, gradul de universalitate al instalațiilor, pentru a permite accelerarea ritmului de industrializare a produselor noi și adaptarea mai rapidă a capacităților de producție la variația cantitativă a cererilor interne și externe.

Noile investiții permit industriei de medicamente să dezvolte producția destinată celorlalți mari beneficiari — zootehnia și exportul. Se estimează că, în viitor, necesarul zootehniei va egala valoric necesarul de medicamente pentru uz uman, iar exportul va ajunge încă în 1975 la 1/4 din totalul producției.

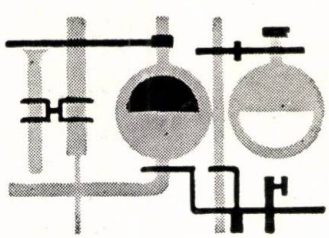
Pentru adaptarea mai operativă a producției la consumul intern și promovarea în străinătate a produselor industriei noastre de medicamente, s-au prevăzut o serie de măsuri de informare reciprocă cu corpul medical și ceilalți beneficiari interni, de prospectare a piețelor externe de medicamente, reactivi și



INSTITUTUL DE CERCETĂRI CHIMICO-FARMACEUTICE. UN ASPECT DIN SECȚIA DE CERCETĂRI TEHNOLOGICE

alte produse chimice din profil, de popularizare a celor fabricate de noi pe aceste piețe, de dezvoltare a legăturilor de cooperare cu firmele străine cu renume mondial în acest domeniu.

Prin colaborare cu Ministerul Sănătății, se asigură orientarea cercetării și a investițiilor către medicamentele cele mai valoroase cunoscute pe plan mondial, care răspund în același timp și cerințelor sectorului sanitar. Promovarea cercetării de medicamente originale prin coordonarea eforturilor tuturor specialiștilor, care lucrează în acest domeniu complex, constituie chezășia sigură că industria noastră de medicamente își va ocupa în economia națională locul de frunte, la care îi dau dreptul resursele materiale și potențialul de cadre din țara noastră.



V. Gaidargiu

INDUSTRIA CHIMICĂ ȘI EXPORTUL DE PRODUSE CHIMICE ÎN PLIN AVÎNT DE DEZVOLTARE

Dezvoltarea rapidă și multilaterală a industriei chimice, ridicarea continuă a nivelului său tehnic, importanța pe care o are în economia națională, constituie trăsăturile cele mai caracteristice și în același timp schimbările de structură calitativă cele mai pregnante, care s-au produs în tot procesul de industrializare a României.

Considerată ca una din ramurile cele mai reprezentative ale progresului economic și tehnic contemporan, chimia s-a bucurat de o atenție specială și în cadrul politicii economice a Statului român.

Această orientare este o urmare a necesităților din ce în ce mai mari ale economiei, a existenței resurselor naturale multiple, în cantități suficiente, ca: sarea, minereurile neferoase, cărbunele, pirita, lemnul și stuful și a căror valorificare pentru o eficiență economică se impune. De asemenea, este o urmare a directivelor cu privire la transformarea industriei chimice într-o industrie din ce în ce mai activă privind schimburile economice și comerciale ale țării noastre.

Este un fapt recunoscut pe plan internațional că România este una dintre primele țări europene care și-a orientat cercetările pentru valorificarea pe cale petrochimică a produselor petroliere și a gazelor naturale.

Toate acestea la care adăugînd tradiția științei chimice române, care a dat un număr important de savanți, ingineri și chimiști deosebiți, a contribuit ca numărul produselor fabricate să crească an de an el depășind în prezent cifra de 6 000.

Acest lucru face ca azi țara noastră să livreze în 70 de țări peste 90 de grupe de produse chimice într-o gamă variată de sortimente, printre care se numără în primul rînd soda caustică și calcinată, materiale plastice — polietilenă, policlorură de vinil —, anvelope, fenolul, acetona, medicamentele și altele.

Pentru realizarea acestei dezvoltări a industriei chimice, efortul de investiții a fost deosebit.

Numai în perioada 1960 și 1965, s-au alocat acesteia aproape o cincime din totalul investițiilor pentru industrie, pe țară, ceea ce a permis construirea și punerea în funcțiune a 100 de întreprinderi și secții noi, dotate cu echipament tehnic la nivel mondial și utilizînd tehnologii din cele mai avansate.

După o creștere a exportului de produse chimice românești de peste patru ori în perioada 1960—1965 și de șapte ori în perioada 1960—1967, valoarea prevăzută pentru exportul acestor produse în anul 1970 este de peste trei ori mai mare decît realizările anului 1965. Se prevede astfel ca în 1970 ponderea produselor chimice în volumul total de export al Romîniei va ajunge la aproape 12%.

PONDEREA EXPORTULUI DE PRODUSE CHIMICE DIN TOTAL EXPORT R. S. R.

Exportul de produse	1960	1965	1968	1969
%	2,2	6,6	8,2	11,1

Această creștere se va face mai ales pe seama produselor care reprezintă un grad mai avansat de industrializare, cum sînt materialele plastice, cauciucul sintetic, negrul de fum și altele, al căror volum de export va crește de peste cinci ori față de anul 1965.

Perspective interesante au și produsele chimice tradiționale din nomenclatorul de export. Astfel, volumul de export la sodă calcinată, va deveni de două ori mai mare în 1970 față de anul 1967. În aceeași perioadă, exportul de fenol crește de trei ori, cel de acetonă de cinci ori, de metanol de peste trei ori, de policlorură de vinil de peste două ori, de polietilenă de trei ori, de îngrășăminte azotoase de trei ori, de lacuri și vopsele de peste trei ori.

Paleta de produse chimice românești oferite la export se îmbogățește necontenit. Această îmbogățire nu are loc în dauna calității. Nu se oferă la export decît produse care au dat bune rezultate la consumatorii din țară. Selecționarea se face cu rigurozitate și numai după trecerea cu succes a diferitelor probe.

Volumul investițiilor de 31,2 miliarde lei prevăzut în actualul cincinal reprezintă 20% din totalul investițiilor și o creștere de 45% față de cincinalul anterior.

Printre obiectivele industriale puse în funcțiune în această perioadă se menționează: Combinatul petrochimic — Pitești, Combinatul chimic — Rîmnicu Vîlcea, Combinatul de îngrășăminte — Turnu Măgurele, Uzina de fibre poliesterice — Iași, care livrează importante cantități de produse la export.

Creșterea și diversificarea producției, îmbunătățirea calității, au creat baza creșterii continue a exportului de produse chimice.

Astfel, în anul 1967 s-au exportat 42% din producția totală a cauciucului sintetic, 47% din aceea a negrului de fum, 53% sodă calcinată, 45% carbid, 30% coloranți. Deși rezultatele obținute în domeniul exportului nu corespund încă posibilităților industriei chimice se prevede o mărire importantă a exportului de produse chimice, astfel că în 1970 ea va fi triplă, față de realizările anului 1965.

Cu toată dezvoltarea și diversificarea industriei sale chimice, România va continua să importe cantități importante de produse chimice, precum și de materii prime necesare producției. Acumulînd o experiență importantă în toate domeniile de dezvoltare a industriei sale chimice, ca: cercetare, proiectare, construcții, livrări de instalații complete, România este capabilă în prezent să organizeze cooperații economice, științifice și tehnice cu o serie de state avansate sau în curs de dezvoltare.

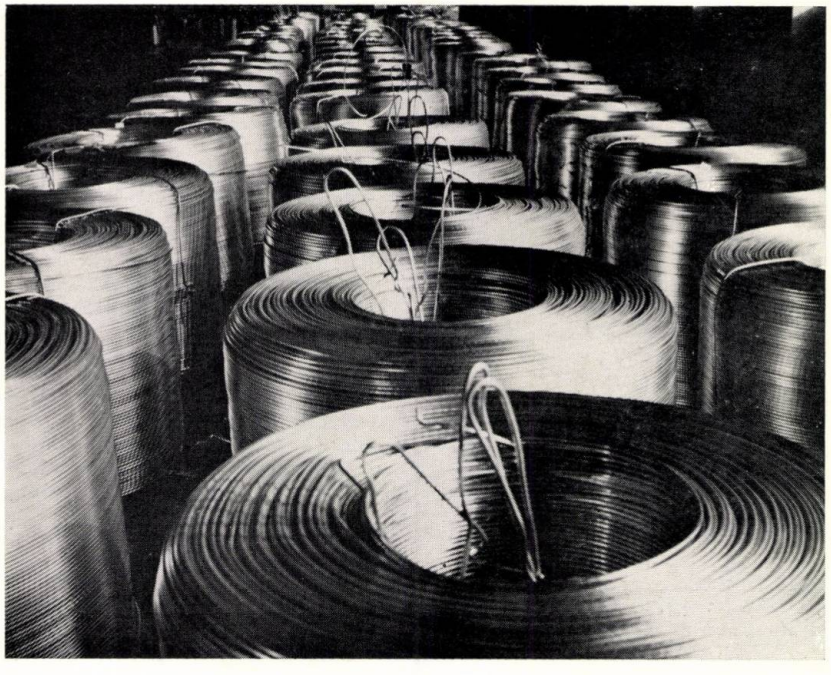
Astfel se duc tratative cu o serie de firme pentru construirea în țară a unor fabrici de produse chimice, plata urmînd a se face prin livrarea produselor rezultate. Se vor realiza pe această bază, în următorii cîțiva ani, fabrici noi de îngrășăminte azotoase, de detergenți biodegradabili, de tripolifosfat de sodiu, de policlorură de vinil, precum și un complex petrochimic.

Printre proiectele ce pot fi furnizate de institutele de cercetare și proiectare și pentru care se pot livra instalațiile și utilajele necesare, se poate cita: fabrici de acid sulfuric cu o producție pînă la 200 mii t/an, fabrici de superfosfat simplu și granulat pînă la o producție de 300 mii t/an, carbid 60 mii t/an, fabrici de amoniac și uree cu 100 mii t/an fiecare, acetilenă din gaz metan de 18 mii t/an, fabrici de negru de fum de înaltă abraziune, fabrici de policlorură de vinil din acetilenă, tananți, coloranți organici, celuloză din plante anuale — stuf și paie.

O atenție deosebită se acordă participării produselor chimice românești la tîrgurile și expozițiile internaționale.

Noile realizări obținute întăresc pe plan mondial poziția României ca mare producătoare și exportatoare de produse chimice.

ASPECT DE LA UZINA DE ALUMINIU — SLATINA



E. Beral şi M. Zapan

DOCUMENTAREA ŞI CARTEA TEHNICĂ ÎN CHIMIE (1944 — 1969)

Este bine cunoscut că rezultatele noi şi importante ale cercetării ştiinţifice dau beneficii accesibile omenirii numai prin aplicarea lor tehnică; folosirea în practică a rezultatelor ştiinţifice face ca aceasta să devină un factor hotărîtor al mersului ascendent al economiei şi culturii.

Strîns legată de dezvoltarea continuă a ştiinţei şi tehnicii se ridică problema, de o deosebită importanţă, a informării tehnico-ştiinţifice. Dacă în trecutul relativ apropiat cunoştinţele acumulate în şcoală de către ingineri şi tehnicieni erau suficiente pentru a fi aplicate timp de mulţi ani după terminarea studiilor, în condiţiile actuale, cînd există un progres continuu şi rapid de realizări tehnice şi ca atare se creează mereu condiţii noi de perfecţionare şi chiar de înnoire a proceselor tehnologice, cît şi a soluţiilor de proiectare —, de exemplu s-a apreciat că se produc schimbări structurale în industria îngrăşămintelor chimice într-o perioadă de 1,5—3 ani, sau în industria materialelor plastice într-o perioadă de 2—5 ani, — bagajul de cunoştinţe de specialitate îmbătrîneşte destul de repede.

Ţinînd seamă că ritmul de „învechire" a cunoştinţelor tehnice ale unui inginer este de circa 5 % pe an, rezultă că, dacă un inginer s-ar limita numai la activitatea sa profesională şi nu ar mai continua să studieze, în zece ani va dispune numai de 50 % din cunoştinţele necesare. Aceasta înseamnă că fără modernizarea continuă a cunoştinţelor tehnice, un inginer „îmbătrîneşte" profesional în 10—15 ani. Se poate vorbi, deci, de o uzură morală a cunoştinţelor de specialitate.

De aceea, pentru ca tot ce se realizează să fie în concordanţă cu rezultatele ştiinţei şi tehnicii cele mai moderne, se impune ca necesitate obiectivă o permanentă şi operativă informare. În prezent nu se mai poate concepe progres ştiinţific şi tehnic fără cunoaşterea sistematică şi aprofundată a lucrărilor pe plan mondial, din trecut şi contemporane, din domeniul respectiv, ţinînd seamă de caracterul de continuitate al ştiinţei şi tehnicii.

În prezent, informarea ridică probleme complexe. Literatura de specialitate prin care se fac cunoscute noutăţile în ştiinţă şi tehnică, creşte cantitativ proporţional şi uneori chiar mai repede decît volumul acestor noutăţi. Se apreciază că mărirea volumului materialului documentar care se publică urmează o curbă exponenţială. Astfel, din date statistice referitoare la anii 1961—1965 reiese că la un ciclu de dublare a producţiei chimice la fiecare 7,5 ani, volumul literaturii chimice s-a dublat în 8,2 ani, iar pentru anul 1966, această dublare s-a făcut în 5 ani.

În literatura tehnică de specialitate, ponderea diferitelor posibilităţi de documentare a variat în timp. Astăzi, cartea nu mai rămîne principalul mijloc de documentare, ci atenţia este îndreptată, în special, spre articolele din publicaţii periodice, comunicări prezentate la congrese, conferinţe şi sesiuni ştiinţifice, teze de doctorat, brevete de invenţii şi inovaţii etc.

În afară de aceste materiale documentare *primare*, care redau direct o realizare ştiinţifică sau tehnică, informaţia ştiinţifică este realizată tot mai intens cu ajutorul materialelor de documentare *secundară*, care reprezintă prelucrarea materialelor primare.

Ţinînd seamă că în condiţiile revoluţiei tehnico-ştiinţifice contemporane, acumulările continue de cunoştinţe pot duce la o adevărată avalanşă de informaţii, cu diversificări din ce în ce mai accentuate, s-a impus necesitatea unei evidenţe a producţiei intelectuale prin elaborarea unor publicaţii secundare care să selecţioneze esenţialul pentru a-l pune la dispoziţia specialistului. Eliberarea parţială a cercetătorului şi a inginerului de necesitatea de a consuma din timpul lor de lucru pentru studierea literaturii ştiinţifice şi tehnice necesare, reprezintă o rezervă apreciabilă pentru sporirea productivităţii muncii ştiinţifice.

Ca publicaţii secundare, deosebit de utile trebuie menţionate buletinele de semnalizări şi de referate, care, pe baza unor analize, în timpul cel mai scurt, selectează informaţii interesante şi importante din anumite domenii de specialitate. Ele constituie astăzi calea cea mai accesibilă pentru cunoaşterea rapidă a literaturii de specialitate. După unele date statistice, pe plan mondial apar peste 1300 reviste de referate, care conţin referate dintr-un număr enorm de mare de publicaţii primare. Ca exemplu se menţionează că în revista de referate „Chemical Abstracts" numărul de periodice cuprinse creşte anual cu 6—7 %. Se apreciază că în cursul anului 1969 se vor publica aproximativ 260 000 de referate (pe baza consultării a aproape 12 000 reviste, şi brevete emise de 25 de ţări, cărţi noi, lucrări ale diferitelor conferinţe etc.).

Pentru o eficientă informare şi documentare, rapiditatea, actualitatea şi operativitatea sînt factori esenţiali: în special în literatura tehnică aceste deziderate se fac simţite ţinînd seamă că datorită rapidităţii cu care se succed perfecţionările, inovaţiile şi invenţiile în tehnică, literatură tehnică îşi pierde din actualitate comparativ mai repede decît literatura ştiinţifică. Astfel, din datele statistice a reieşit că 45—51 % din literatura tehnică îşi menţine actualitatea 5 ani; 24—28 % — 10 ani, 17—21 % — 15 ani şi numai 12—15 % peste 20 de ani.

De aceea se recurge la publicaţii de informare rapidă care să premeargă apariţia revistelor de rezumate sau referate, a căror elaborare necesită un timp mai îndelungat. Asemenea forme de informare sînt un ajutor preţios pentru cercetarea în tehnică evitîndu-se astfel posibilitatea de paralelisme, de irosire de energie intelectuală pentru rezolvarea unor probleme cunoscute şi poate chiar depăşite în tehnica mondială.

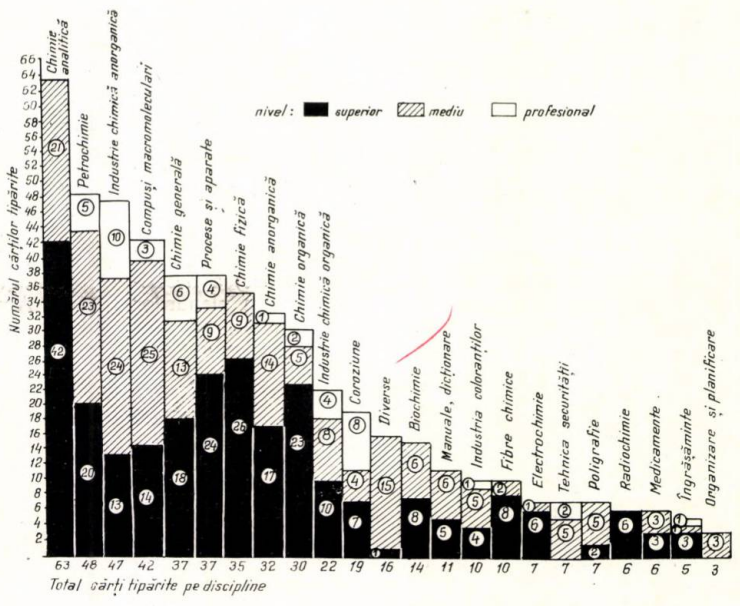
Dezvoltarea la noi în ţară a industriei socialiste,— cale spre progres şi civilizaţie,— a implicat introducerea tehnicii celei mai avansate, care la rîndul ei nu poate fi realizată fără progresul ştiinţei. Aceasta înseamnă că prin aplicarea în practică a rezultatelor ei ştiinţa reprezintă un factor hotărîtor al mersului ascendent al economiei şi culturii din ţara noastră.

Indisolubil legat de opera de construire a socialismului din ţara noastră, prin dezvoltarea ştiinţei şi tehnicii moderne, s-a dezvoltat în ritm ascendent o literatură ştiinţifică şi tehnică originală accesibilă oamenilor muncii cu orice nivel de pregătire.

Dacă în trecut, la noi, literatura tehnică de chimie era aproape inexistentă, fiind redusă de cele mai multe ori la cursuri litografiate pentru studenţi, prezentate mai mult într-o formă descriptivă, uneori fără o justificare ştiinţifică şi nelegate de realităţile din ţară, sau la un număr redus de cărţi, de obicei străine, şi deci neaccesibile majorităţii celor interesaţi, astăzi cadrele de specialitate, tehnicieni şi muncitori calificaţi, studenţi şi elevi au posibilitatea să cunoască cele mai moderne realizări ale ştiinţei şi tehnicii prin cărţile şi periodicele editate în ţară.

Literatura tehnică şi ştiinţifică originală publicată la noi după 23 August 1944 începe prin publicarea unor articole în Revista de Chimie (din 1947), practic concomitent cu organizarea unei activităţi editoriale (din 1948) prin tipărire de

Cărți de chimie tipărite în Republica Socialistă România în perioada 1944—1969



cărți cu caracter sintetic,— manuale, — sau originale, elaborate de specialiști români. Totodată, intrarea progresiv în țară a unor publicații străine de specialitate a dus la crearea unei activități de documentare. Toate aceste manifestări de informare și documentare s-au dezvoltat cantitativ și calitativ, zi de zi, fiind condiționate reciproc de începuturile și de dezvoltarea activității de cercetare și de proiectare din țara noastră.

Conștient de rolul important al cercetării științifice ca fundament al dezvoltării societății socialiste din țara noastră, și că o activitate de cercetare științifică nu poate fi desfășurată în condiții optime fără o prealabilă informare și documentare, Partidul Comunist Român și Guvernul țării au atras atenția asupra necesității defășurării organizate a activității de informare și documentare. Astfel, la Congresul al IX-lea al P.C.R., tovarășul Nicolae Ceaușescu a arătat în Raportul C.C. al P.C.R. că „pentru a se asigura mersul înainte al științei din țara noastră trebuie să se acorde atenție folosirii în cercetare și activitatea practică a tot ceea ce știința și tehnica mondială crează mai bun, intensificării legăturilor, schimburilor de experiență, a informației și documentării științifice, evitîndu-se astfel abordarea unor teme depășite de dezvoltarea științei și a tehnicii".

În condițiile aplicării progresului tehnic pentru dezvoltarea industriei noastre socialiste, operativitatea documentării devine o problemă esențială. Sînt numeroase exemple concrete care ilustrează varietatea problemelor tehnice rezolvate la noi în țară, pe baza unei eficiente documentări din domeniul respectiv. Astfel, prețul de cost al amoniacului ce se va obține în liniile noi de 300 000 t/an, de la combinatele chimice din Craiova și din Turnu Măgurele, va fi mai mic cu 200 lei/t decît prețul de cost al amoniacului fabricat de ultima linie intrată în funcțiune (deci, cea „mai nouă" dintre cele în funcțiune) la Turnu Măgurele. Principalii factori care au contribuit la această micșorare a prețului de cost sînt: cuptorul îmbunătățit pentru conversia gazelor, înlocuirea de spălare a gazelor de CO prin metanizarea acestuia (ultima noutate aplicată în tehnologia amoniacului).

La Uzina Săvinești, studiindu-se literatura de specialitate, s-a găsit un procedeu mai modern pentru prepararea carbonatului de etilenă, direct din oxid de etilenă (de la Combinatul petrochimic—Ploiești) și bioxid de carbon, în loc de fosgen și glicol. Fazele se reduc, operația este mai puțin periculoasă și se obțin economii însemnate (prețul de cost este numai de 48 % din prețul de cost pe anul 1947, prin procedeul vechi).

La Combinatul petrochimic—Pitești, în urma consultării materialelor primite s-a realizat o eficiență economică de 25 000 000 lei prin depozitarea subterană a etilenei în masive de sare și interconectarea depozitelor subterane cu producătorii și consumatorii de etilenă. Tot așa, utilizarea uleiului combustibil obținut la complexul de piroliză, ca materie primă pentru fabricarea negrului de fum de înaltă abraziune duce la o eficiență economică de circa 20 000 000 lei.

La Combinatul petrochimic—Ploiești, pe baza materialului documentar s-a propus îmbunătățirea schemei tehnologice a instalației de piroliză în vederea majorării producției de etilenă (economii de circa 3 000 000 lei/an).

La Combinatul chimic—Tîrnăveni, prin studiul literaturii de specialitate și informare recentă, a fost posibilă mărirea capacității de producție la bicromatul de sodiu, obținîndu-se economii de peste 2 milioane lei, iar pentru realizarea dispozitivului de prelungire automată a electrozilor la fabricarea carbidului se obțin economii de peste un milion lei anual. De asemenea, mărirea și modernizarea instalației de sulfat de aluminiu a dus la economii calculate de 8 415 000 lei/an.

Acestea sînt numai cîteva exemple ilustrate a eficienței unei documentări continue care duce la rezolvarea problemelor de producție cu îmbunătățiri tehnico-economice de nivel mondial contemporan. Informarea și documentarea devin deosebit de eficiente atunci cînd sînt combinate cu idei proprii adecuate problemei respective.

Deschizător de drumuri în literatura românească de cărți de chimie, după eliberare, poate fi considerat *Manualul chimistului*, care în două volume de material, în parte tradus și prelucrat după o valoroasă publicație germană, în parte elaborat de specialiști români, competenți, editat de Asociația generală a inginerilor din România (1948), a servit de călăuză științifică și tehnică timp îndelungat chimiștilor și inginerilor chimiști.

O dată cu înființarea *Editurii tehnice* (1950), literatura chimică se dezvoltă concomitent prin traduceri după lucrări de specialitate străine și prin elaborări de lucrări originale, din care unele cu caracter didactic.

În anii următori, elaborarea cărților didactice de specialitate chimică a fost preluată în parte și de către *Editura didactică și pedagogică*, care s-a străduit să pună la îndemîna elevilor și studenților manuale și cursuri de bună calitate și actualitate într-un timp relativ scurt.

În *Editura Academiei* au fost publicate cărți de chimie, în cea mai mare parte cu caracter teoretic, care reflectă și contribuțiile personale ale autorilor.

Această literatură tehnică și științifică a reprezentat și reprezintă un factor activ pentru formarea cadrelor noastre chimice și prin aceasta o deosebită contribuție la dezvoltarea industriei chimice indigene.

Un rol pozitiv pentru cartea de chimie de largă răspîndire revine *Editurii Științifice* prin lucrările prezentate într-o formă accesibilă și nespecialiștilor, ca enciclopedii de buzunar sau broșuri de popularizare a științei.

Deși în prezent nu se mai poate face o delimitare strictă între cărțile de chimie teoretică și cele cu caracter de inginerie sau tehnologie chimică, deoarece nici un proces tehnologic modern nu mai este conceput fără o fundamentare teoretică, totuși, pentru aprecieri, comparațiile vor fi făcute pe aceste categorii de cărți.

Din date statistice reiese că ponderea mare în literatura chimică tipărită la noi în țară în ultimii 25 de ani o dețin lucrările cu caracter de inginerie și tehnologie chimică (circa 46%). Astfel, numai în domeniul ingineriei chimice au fost publicate 37 de cărți, dintre care 24 de nivel superior. Această preocupare editorială reflectă atenția atribuită problemelor de proiectare de utilaj chimic, strîns legată de construcția noilor fabrici și combinate chimice. Tot în același obiectiv trebuie remarcat numărul relativ mare (19) de lucrări cu privire la coroziune și protecția anticorosivă.

Este interesant de notat că din numărul de cărţi tipărite pentru industria anorganică (47), aproape jumătate sînt de nivel mediu (şi mediu spre superior), în concordanţă cu acţiunea de a veni în ajutorul pregătirii şi informării cadrelor tehnice cu activitate directă în producţie.

Cum era de aşteptat, sectoarelor industriei organice li s-a acordat deplina atenţie în privinţa literaturii tehnice de specialitate; în special, domeniului de petrochimie i s-a pus la dispoziţie un număr considerabil de cărţi (48), în majoritate de nivel superior şi mediu, consecinţă a dezvoltării industriei petrochimice de la noi. Dezvoltarea producţiei de compuşi macromoleculari (materiale plastice, fibre sintetice) a necesitat acordarea atenţiei acestui sector în elaborarea planurilor editoriale. Astfel, legat de chimia şi tehnologia produşilor macromoleculari, au fost editate 42 de cărţi de specialitate, majoritatea de nivel mediu.

În ceea ce priveşte literatura chimică teoretică se remarcă o atenţie echitabilă acordată pentru tipărirea de cărţi adresate diferitelor ramuri ale chimiei, aceste lucrări reprezentînd circa 42 % din totalul literaturii noastre chimice. Astfel, s-au publicat 35 de cărţi de chimie fizică, 37 cărţi de chimie generală, 32 cărţi de chimie anorganică şi 29 cărţi de chimie organică etc.

Comparativ cu celelalte domenii ale chimiei, chimia analitică ar părea la prima vedere că ocupă un loc privilegiat prin numărul relativ mare (63) de cărţi tipărite (din care 42 de nivel superior). Dacă se ţine însă seamă de importanţa cunoaşterii problemelor de chimie analitică pentru cercetarea ştiinţifică şi pentru procesul de producţie şi de control al calităţii produselor din toate sectoarele de producţie, numărul lucrărilor de chimie analitică este cu totul corespunzător.

În general, din datele statistice ale activităţii editurilor, se poate constata preocupările existente de a acorda atenţie practică tuturor sectoarelor de cercetare ştiinţifică sau de tehnologie chimică, cum şi unor probleme legate de acestea, ca de exemplu: organizarea şi planificarea producţiei, tehnica securităţii muncii şi altele. Mai ales în ultimii ani planurile de publicaţie ale editurilor au fost mai bine orientate după direcţiile de dezvoltare a cercetării şi industriei chimice.

Deşi este foarte greu de a stabili şi o statistică calitativă a activităţii editoriale chimice în decursul celor 25 de ani, totuşi, se pot face unele aprecieri. Astfel, ca exemple de cărţi cu caracter teoretic de informare, deosebit de valoroase, se pot menţiona: *Chimie generală*, de acad. C. D. Neniţescu (Ed. tehnică); *Chimia metalelor*, de acad. Raluca Ripan (Ed. didactică şi pedagogică); *Chimia combinaţiilor complexe*, de P. Spacu şi M. Brezeanu (Ed. didactică şi pedagogică); *Chimia fizică*, vol. I de I. Cadariu şi vol. II de L. Onciu şi I. Zsako (Ed. tehnică); *Chimia fizică teoretică* (2 vol) de T. Erdey-Gruz şi G. Schay (trad. din l. maghiară, Ed. tehnică); *Termodinamica chimică*, de M. H. Karapeteanţ (trad. din l. rusă, Ed. tehnică); *Chimie organică* (2 vol.), de acad. C. D. Neniţescu (Ed. tehnică şi apoi Ed. didactică şi pedagogică); *Probleme teoretice ale chimiei organice* de O.A. Reutov (trad. din l. rusă, Ed. Academiei); *Medicamente de sinteză* de Ecat. Ciorănescu (Ed. tehnică); *Progrese în chimia polimerilor* de Korşak (trad. din l. rusă, Ed. ştiinţifică); *Chimia analitică calitativă* de acad. Raluca Ripan şi colab. (Ed. tehnică şi apoi Ed. didactică şi pedagogică); *Spectroscopia în infraroşu* de M. Avram şi Gh. Mateescu (Ed. tehnică).

Dintre cărţile de inginerie chimică tipărite în acest timp se disting: *Operaţii şi utilaje în industria chimică* (2 vol.) de Em. Bratu (Ed. tehnică); *Distilare, fracţionare*, de V. Robu (Ed. tehnică); *Procese şi aparate principale în tehnologia chimică*, de A. G. Kasatkin (trad. l. rusă, Ed. tehnică); *Reactoare în industria chimică* de R. Mihail şi C. Cîrloganu (Ed. tehnică); *Calcule de operaţii şi utilaje din industria chimică*, de O. Florea şi O. Smigelschi (Ed. tehnică); *Tehnica reacţiilor în ingineria chimică de* O. Levenspiel (trad. l. engleză, Ed. tehnică).

De asemenea, se menţionează următoarele lucrări de tehnologie chimică: *Tehnologia chimică anorganică şi organică* (6 vol.) sub redacţia K. Winnacker şi L. Küchler (trad. l. germană, Ed. tehnică); *Tehnologia acidului sulfuric* de K. Malin şi colab. (trad. l. rusă, Ed. tehnică); *Tehnologia modernă a azotului legat de* E. Tonca şi C. Mătasă (Ed. tehnică); *Tehnologia acidului sulfuric şi a compuşilor intermediari*, de E. Pincovschi (Ed. tehnică); *Tehnologia îngrăşămintelor minerale* (2 vol.) de I. Moldovan şi colab. (Ed. tehnică); *Elemente de tehnologie chimică organică* de V. Vîntu şi colab. (Ed. tehnică); *Detergenţi şi alţi agenţi activi de suprafaţă* de St. Anastasiu şi E. Jelescu (Ed. tehnică); *Tehnologia petrochimică* de V. Vîntu (Ed. tehnică); *Petrochimie* de D. Goidea şi M. Moldovan (Ed. didactică şi pedagogică); *Tehnologia chimizării metanului* de I. Grancea şi S. Şerban (Ed. didactică şi pedagogică); *Prelucrarea materialelor plastice* de R. Mihail şi colab. (Ed. tehnică); *Tehnologia sintezei monomerilor* de I. Velea şi R. Mihail, (Ed. tehnică). Acestea sînt numai cîteva exemple de cărţi editate la noi în ţară atît elaborate de autori români, cît şi traduceri după lucrări străine apreciate pentru calităţile pozitive din punct de vedere ştiinţific şi de actualitate.

Aprecierea calităţii cărţilor elaborate de autori români se reflectă atît prin numărul de ediţii şi tiraje, cît şi prin solicitările de traducere în limbi străine. Ca exemple se pot menţiona: *Chimia organică* elaborată de acad. prof. C. D. Neniţescu, în 6 ediţii în l. română şi tradusă în l. rusă şi l. poloneză; *Tehnologia îngrăşămintelor minerale* în l. engleză; de I. Moldovan şi colab. în curs de publicare, *Tehnologia modernă a azotului legat*, de E. Tonca şi C. Mătasă tradus în l. franceză şi în curs de publicare în limba engleză.

Poate ar fi cazul de menţionat că, pe lîngă numărul relativ mare de cărţi editate, mai există şi un număr destul de important de lucrări cu caracter didactic care apar într-un tiraj mai redus sub formă de multiplicări, în funcţie de numărul de cursanţi.

★

Ca sursă de documentare primară editată la noi în ţară trebuie menţionate şi periodicele.

În acest cadru un rol important revine Revistei de Chimie.

Apărută începînd din 1947 sub formă de numere sporadice sub egida Asociaţiei generale a inginerilor din România (AGIR), revista „Chimia" reprezintă primul organ de publicaţii de chimie, de după 23 August 1944, „care să constituie o piatră aşezată în temelia unei opere fecunde şi de lungă durată, în care lumea tehnică românească să găsească un sprijin, un sfătuitor şi un îndrumător sigur pe căile dezvoltării sale" (din „Cuvînt înainte", Rev. „Chimie" nr. 1, 1947).

O dată cu anul 1948, primul an de existenţă a Republicii Populare Române această unică publicaţie a chimiştilor şi inginerilor chimişti a marcat în timp o dezvoltare pozitivă. În paginile ei au început să fie prezentate, mai întîi timid, diferite probleme ce interesau cercuri cu număr din ce în ce mai mare de cititori, care pe această cale au avut posibilitatea să cunoască progresele ştiinţei şi tehnicii contemporane. Îndrumată de un comitet de redacţie, „Revista de Chimie", a căutat apoi să reflecte în paginile ei preocupările şi realizările oamenilor de ştiinţă din ţara noastră, a cercetătorilor din laboratoare, a proiectanţilor din institute de proiectări, a inginerilor şi tehnicienilor din uzinele noastre chimice. În modul acesta Revista de Chimie a devenit un îndreptar pentru ridicarea nivelului de cultură tehnică şi ştiinţifică a inginerilor şi tehnicienilor noştri.

Aprecierea acordată articolelor şi notelor publicate în Revista de Chimie este reflectată atît de numeroasele referate apărute în revistele de referate străine: Chemical Abstracts, Chemisches Zentralblatt, Referativnîi Jurnal Himia, sau în rubricile de documentare ale unor reviste de specialitate de chimie, ca: British Chemical Engineering, Chimie et Industrie, Industrie du Pétrole, Chimie analytique, cum şi prin traduceri totale sau parţiale după unele articole din Revista de Chimie apărute în reviste străine de specialitate, ca, de exemplu: British Chemical Engineering, Sulphur.

Ca unic organ de chimie cu caracter predominant tehnic, Revista de Chimie a căutat să cuprindă în paginile ei articole legate, în special, de direcţiile de dezvoltare a industriei noastre chimice, care să îmbrăţişeze, o dată cu prezentarea proceselor tehnologice, şi aspectele tehnico-economice legate de o producţie superioară. Astfel, au fost abordate, pe lîngă problemele legate de industria chimică de bază, anorganică şi organică, numeroase probleme referitoare la industria petrochimică, a medicamentelor, antidăunătorilor, detergenţilor şi altele. Foarte multe din articole au caracter de originalitate, cuprinzînd cercetările, experimentările şi invenţiile făcute la noi în ţară.

Pentru documentarea cititorilor asupra realizărilor din industria chimică, numeroase pagini ale revistei au fost destinate descrierii marilor combinate şi secţii înfiinţate în anii construcţiei socialiste. Multe articole se ocupă cu probleme majore ale producţiei ca valorificarea subproduselor, îmbună-

tăţirea randamentelor etc., cu concluzii bine conturate. Numai în cursul anului 1968 au apărut în Revista de Chimie 132 articole de specialitate, dintre care 35 de chimie şi industrie organică şi petrochimică, 27 de chimie şi industrie anorganică, 8 de metale neferoase şi rare, 22 de procese şi aparate în industria chimică, 18 de chimie analitică, 4 privind probleme de protecţia muncii şi 18 din diverse alte domenii.

Cum dezvoltarea impetuoasă a sectorului de materiale plastice a impus necesitatea apariţiei unui organ propriu de publicaţie, începînd din anul 1964, problemele legate de chimia şi tehnologia polimerilor nu au mai fost cuprinse în paginile Revistei de Chimie.

Pentru a oferi prioritate de publicaţii de lucrări cu caracter original, în ultimii ani, Revista de Chimie, a pus la dispoziţia autorilor interesaţi pagini pentru publicarea unor „scurte comunicări", care se bucură de bună apreciere.

Simţindu-se necesitatea informării cititorilor asupra problemelor şi a evenimentelor tehnice, ştiinţifice şi economice, din alte ţări, şi-au făcut loc în paginile revistei rubrici speciale de documentare externă.

Deşi în cadrul Revistei de Chimie au fost publicate unele articole de cercetare fundamentală, periodicele destinate publicării exclusive a unor asemenea materiale apar sub egida Academiei. Astăzi sînt în apariţie două asemenea publicaţii: „Studii şi cercetări de chimie" şi „Revue Roumaine de Chimie" (care cuprinde articole scrise în limbi de circulaţie internaţională).

De asemenea, ca publicaţii periodice primare trebuie menţionate buletinele institutelor de învăţămînt superior în care apar lucrări cu caracter de cercetare fundamentală sau de tehnologii chimice.

★

Deşi cărţile ca şi unele lucrări de referinţă (tratate, enciclopedii etc) prezintă interes pentru orientarea generală a cercetătorului, iar articolele de revistă ca şi lucrările comunicate în sesiuni ştiinţifice, brevetele de invenţii şi inovaţii, reprezintă o sursă importantă de informare, totuşi, în special în domeniul chimiei şi al tehnologiei chimice, se face resimţită necesitatea existenţei activităţii de informare ştiinţifică secundară. Ca urmare, pe lîngă colectivele de documentarişti din institute, la noi în ţară s-a înfiinţat în ianuarie 1949, Institutul de documentare bibliografică şi editură tehnică (I.D.T.) ca organ de informare a tuturor sectoarelor industriale, asupra celor mai noi realizări ale ştiinţei şi tehnicii mondiale.

Deşi iniţial această instituţie a înregistrat în activitatea ei şi executarea de traduceri a tratatelor de bază pentru completarea lipsei de literatură tehnică de specialitate în timpul acela, cum şi elaborarea de manuale tehnice pentru şcoli profesionale, o dată cu înfiinţarea Editurii tehnice, activitatea de documentare a I.D.T.-ului a devenit preponderentă dezvoltîndu-se pe fiecare an.

În această a doua perioadă a dezvoltării sale, I.D.T.-ul s-a preocupat, în special, să realizeze o informare selectivă prin publicaţii secundare pe specialităţi pentru a veni în ajutorul întreprinderilor industriale şi institutelor de proiectări şi cercetări. Astfel, în scopul efectuării informării curente a elaborat Buletinul de referate „Documentare tehnică" care, pe măsura dezvoltării economiei, respectiv a măririi numărului de referate, s-a diferenţiat pe ramuri sub formă de fascicule separate. De asemenea, ca informare curentă selectivă a fost elaborată seria de publicaţii „Progrese în tehnică", cuprinzînd 30 domenii, din care unele de chimie. Apoi, tot pentru documentare au fost elaborate „Caiete selective" cu traduceri integrale ale articolelor selectate din reviste de specialitate străine. Trebuie menţionate şi broşurile „Studii de sinteză" şi caietele „Culegeri pe temă" elaborate după solicitările primite din partea ministerelor şi altor organe centrale de Stat sau întreprinderi.

Intensificarea activităţii de documentare, reflectată şi prin înfiinţarea altor centre de documentare ale unor ministere, a cristalizat obiectivele principale de activitate a fiecărei unităţi de informare şi documentare.

Ca urmare a înfiinţării Centrului de documentare pentru chimie şi petrol, activitatea I.D.T.-ului în acest sector s-a restrîns.

Luînd naştere ca un serviciu al Direcţiei tehnice în Ministerul Chimiei, Centrul de documentare al industriei chimice a început să se dezvolte din anul 1956 ca unitate separată, iar din anul 1958 ca Centrul de documentare al industriei petrolului şi chimiei (C.D.I.C.P.).

În afară de activitatea de informare a specialiştilor, prin biblioteca bogată în cărţi şi reviste de chimie şi prin publicarea, (începînd din 1962) împreună cu Consiliul Naţional al inginerilor şi tehnicienilor, a unor reviste tehnice de specialitate, cum este *Revista de Chimie*, Centrul de documentare, ca organ oficial de documentare pentru industria chimică, îşi desfăşoară activitatea după un plan tematic, pe baza planurilor de cercetări şi de Stat şi a cererilor unităţilor. Astfel, difuzează semnalări de articole, importante şi utile, selecţionate din sute de reviste de specialitatea chimiei, întocmeşte studii tehnico-economice pe produse sau ţări, elaborează articole de sinteză, pe teme date, efectuează cercetări bibliografice etc. De asemenea, editează caiete intitulate „Documentare tehnică" pentru domeniile principale ale industriei chimice, precum şi pe teme de interes general de chimie. Aceste caiete cuprind articole de sinteză, articole din literatura de specialitate, brevete, scurte ştiri ş.a. Caietele „Documentarea tehnico-economică în industria chimică" conţin prezentări tehnico-economice ale principalelor produse, studii conjuncturale, fişe de consumuri specifice, tabele statistice, date privind preţuri de cost, investiţii etc.

C.D.I.C.P., prin activitatea depusă: preocupare de materiale documentare străine, întocmirea de bibliografii la cerere şi elaborare de buletine periodice şi caiete speciale pe teme, interesînd institutele şi întreprinderile sectorului, a adus şi aduce un aport preţios la buna desfăşurare a activităţii industriei noastre chimice.

În sectorul industriei chimice, activitatea de documentare se mai desfăşoară şi în unităţi industriale (combinate, uzine, fabrici), precum şi în institute de cercetări şi institute de proiectări. Activitatea de documentare în cadrul acestor unităţi a apărut în funcţie de necesităţile apărute pe parcursul desfăşurării activităţilor în unităţi. În prezent, din 125 de unităţi, care aparţin M.I.Ch., 55 au o activitate de documentare organizată.

Activitatea de informare în domeniul chimiei a fost efectuată intensiv şi de Centrul de documentare ştiinţifică (C.D.S.). De la înfiinţare (1964), C.D.S. a acordat o atenţie deosebită informării în domeniul ştiinţelor fundamentale, printre care chimia a ocupat şi ocupă un loc de frunte. Pentru informarea curentă în domeniul chimiei, C.D.S. a editat două publicaţii: Buletinul de informare ştiinţifică, cu apariţie lunară, care cuprinde fişe bibliografice decupabile, cu titluri în limba originală şi în limba română, şi o revistă de referate şi recenzii, cu apariţie lunară.

Numărul de lucrări semnalate şi recenzate fiind insuficient, s-a trecut la editarea lunară a unui buletin cuprinzînd fotocopii ale sumarelor principalelor reviste de chimie şi indexul de subiecte în limba română, rezultatul din indexarea, după conţinut, a articolelor prezentate în prima parte. Prin această formă de buletin s-a realizat o acoperire de circa 55 % a numărului de reviste importante în cercetarea fundamentală în domeniul chimiei. Este interesant de indicat că faţă de numărul de semnalizări din Buletinul de informare ştiinţifică din anul 1964, numărul de semnalizări din anul 1968 reprezintă o creştere de 338 %.

O preocupare majoră a specialiştilor din C.D.S. este şi elaborarea de vocabulare controlate. Astfel, în colaborare cu cercetătorii de la unităţile de cercetare de specialitate ale Academiei R.S.R., se elaborează un vocabular controlat de chimie fizică şi unul de chimie analitică.

Pentru introducerea metodelor moderne de informare în domeniul chimiei în ţara noastră, au fost studiate şi realizate pentru chimia fizică şi chimia analitică, modele de sisteme de informare folosind fişe cu selecţie vizuală drept purtător de informaţie.

Desigur, că, datorită spaţiului restrîns, în cele descrise s-a căutat să se prindă numai cîteva aspecte ale dezvoltării activităţii de documentare şi publicare din ţara noastră în cei 25 de ani de la eliberare, fără a avea pretenţia epuizării acestui vast subiect.

★

Şi în viitor activitatea editorială şi de documentare în ţara noastră are perspectivele să continue să se dezvolte într-un ritm progresiv, ţinînd seama de condiţiile tot mai bune de care dispunem; o bază materială concretizată prin cadre perfecţionate şi un material informativ din ce în ce mai bogat.

Un prilej major de stimulare pentru dezvoltarea domeniului documentării îl reprezintă şi sarcinile mari puse cercetării şi proiectării, respectiv posibilităţile de dezvoltare ale acestor sectoare, întrucît chimia va rămîne şi în viitor cu dinamica cea mai mare din întreaga economie naţională.

UNITĂŢI MODERNE ALE INDUSTRIEI CHIMICE

A. Teodoru

UZINA CHIMICĂ DIN GRUPUL INDUSTRIAL DE PETROCHIMIE—BORZEŞTI

Grupul industrial de petrochimie din Borzeşti, recent înfiinţat prin comasarea Combinatului chimic-Borzeşti, a Combinatului de cauciuc sintetic şi produse petrochimice şi a Rafinăriei de petrol, reprezintă un puternic complex industrial cu o gamă foarte variată de produse şi cu instalaţii şi tehnologii dintre cele mai moderne.

Toate aceste unităţi amplasate pe valea Trotuşului sînt în exclusivitate rezultatul operei de industrializare a ţării.

Uzina chimică (fostă Combinatul chimic-Borzeşti) din Grupul industrial se caracterizează printr-o importantă producţie de clor, care se obţine prin electroliza soluţiilor concentrate de clorură de sodiu, clorul constituind materia primă de bază pentru o largă gamă de produse organice şi anorganice, care pot fi impărţite în următoarele grupe principale:

1) produse clorosodice anorganice;
2) produse fitofarmaceutice clorurate;
3) solvenţi organici cloruraţi;
4) materiale plastice;
5) diverse.

Obţinerea clorului, a sodei caustice şi a hidrogenului are loc în două instalaţii de electroliză, cu tehnologii diferite.

Instalaţia de electroliză cu diafragmă utilizează celule cu diafragmă de azbest verticală, putînd lucra la intensităţi pînă la 30 kA.

Materia primă, saramura saturată este purificată de ionii Ca^2 şi Mg^2 prin precipitare cu carbonat şi hidroxid de sodiu, se filtrează şi, după o preîncălzire la 90°C, este trecută în celulele de electroliză. De la electroliză rezultă: clor cu o concentraţie de 97—98% Cl_2, diferenţa fiind formată din aer, CO_2 şi urme de hidrogen; leşie de sodă caustică cu 120—140 g/l NaOH şi 170—180 g/l NaCl şi hidrogen cu o concentraţie de peste 99% H_2.

Leşiile diluate de sodă caustică sînt supuse operaţiei de concentrare prin evaporare, obţinîndu-se produse vandabile sub formă de leşii de 50% NaOH şi sodă caustică anhidră cu minimum 96% NaOH şi 1,5—2,5% NaCl.

Clorul după răcire cu apă se usucă prin spălare cu acid sulfuric concentrat şi comprimat la 1—2 at se trimite în reţeaua de distribuţie.

A doua instalaţie de electroliză pusă în funcţiune în anul 1964 foloseşte procedeul cu catod de mercur. Celulele de electroliză de tip orizontal cu capace de cauciuc şi anozi reglabili lucrează la o intensitate de 100 kA. Dezamalgamatoarele sînt de tip vertical, cu o singură treaptă. Saramura diluată care iese din celule se declorurează cu vacuum, şi prin barbotare cu aer se concentrează cu sare solidă de la 260—270 g/l NaCl, la 305—310 g/l NaCl. Saramura este purificată în continuare de ionii de Ca^{2+} şi de Mg^{2+} filtrată şi reintrodusă în celule.

Caracteristicile tehnice principale ale instalaţiei de electroliză sînt următoarele:

tensiunea medie pe celulă, 4,2 V;
randamentul de curent, 95—97%;
temperatura de lucru, 65—75°C;
concentraţia saramurii la intrare, 305—310 g/l;
temperatura saramurii la intrare, 45—55°C;
concentraţia sodiului în amalgam, 0,1—0,2%.
Consumurile principale, raportate la 1 t NaOH 100%:
clorură de sodiu 1 600 kg;
mercur 0,2—0,3 kg;
grafit 2,5—3 kg;
energie electrică (curent continuu) 3 000 kwh.
Calitatea produselor:

Clor:	Cl_2	99 ± 0,5%
	CO_2	0,2 — 0,4%
	H_2	0,2 — 0,5%
	rest	aer
Hidrogen:	H_2	99,9 ± 0,1%
	rest	aer
Soda caustică:	NaOH	50%
	NaCl max.	0,02%
	Na_2CO_3 max.	0,10%
	$NaClO_3$ şi Fe	urme.

Spre deosebire de electroliza cu diafragmă, din celulele de electroliză cu catod de mercur rezultă direct leşie de sodă caustică de înaltă puritate, cu o concentraţie de circa 50% NaOH şi care se livrează ca atare consumatorilor. Clorul şi hidrogenul de la cele două electrolize au practic aceeaşi calitate.

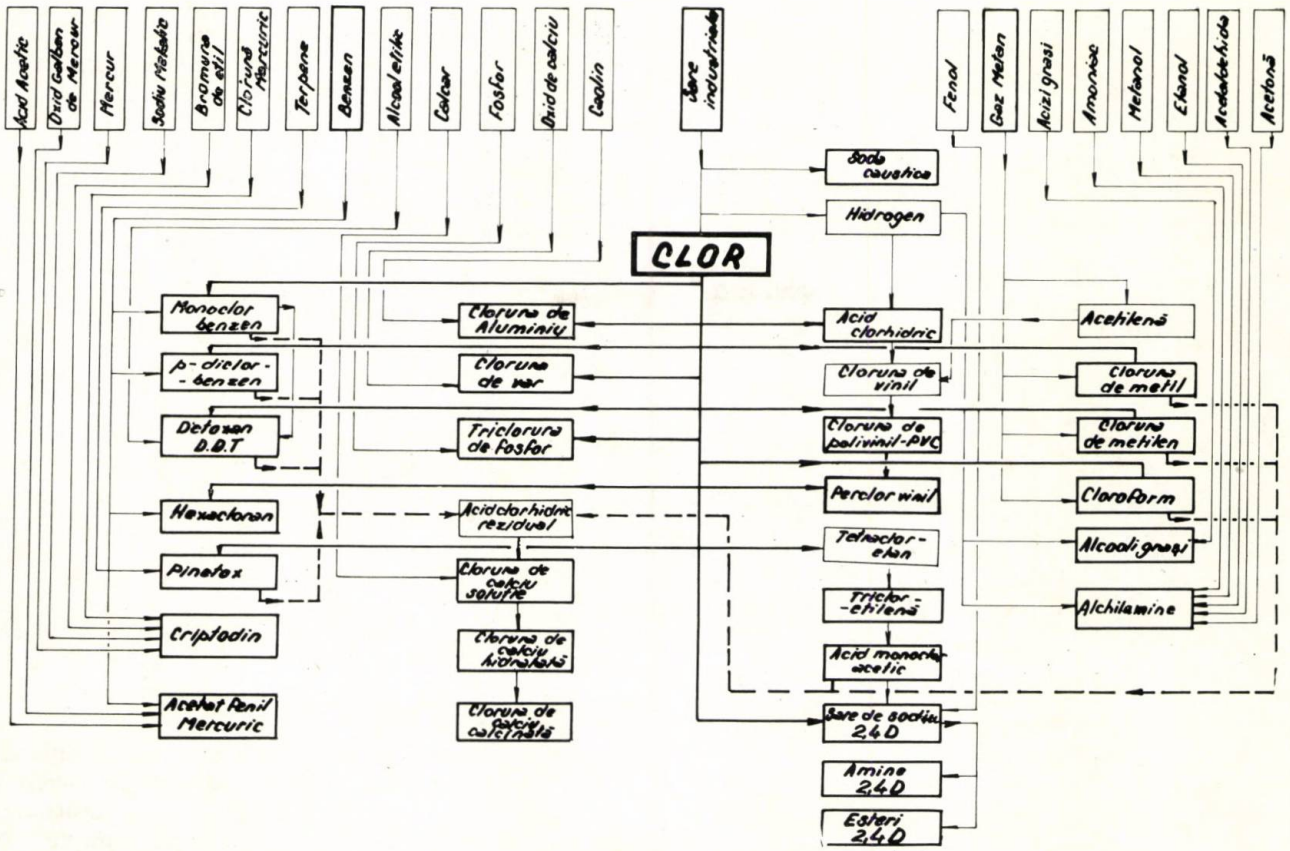


Fig. 1. Schema de principiu a produselor fabricate în Uzina chimică din cadrul Grupului industrial de petrochimie—Borzești.

Asupra celor două procedee de electroliză s-au făcut multe studii comparative, fără a se putea trage concluzii certe asupra superiorității uneia dintre ele. În timp ce din instalațiile de electroliză care folosesc catod de mercur rezultă direct soluții concentrate de sodă caustică, foarte pure și apte pentru industria fibrelor de celuloză, instalațiile de electroliză cu diafragmă au un consum mai redus de energie electrică și nu necesită mercur, care este foarte scump. Totuși, pe plan mondial, în ultima perioadă dezvoltarea instalațiilor de electroliză cu catod de mercur este superioară celor cu diafragmă.

În figura 1 este dată o schemă de principiu a produselor fabricate în cadrul Uzinei chimice și materiile prime principale.

Din clorul provenit de la cele două instalații de electroliză, o parte se lichefiază și se poate livra ca atare unor consumatori externi sau prin evaporare se obține clor gazos de înaltă puritate, utilizat la o serie de fabricații din uzină, iar o parte se utilizează direct în fabricație, la concentrația pe care o are la ieșirea din electroliză, după uscare prealabilă.

În continuare se prezintă foarte sumar modul de obținere a unora din principalele produse ale uzinei.

Clorura de aluminiu. Se obține prin clorurarea brichetelor de caolin în amestec cu cocs la 1 100—1 200°C, în prezența oxidului de carbon. Vaporii de clorură de aluminiu rezultați sînt condensați, obținîndu-se astfel produsul tehnic. Purificarea produsului tehnic de clorură de aluminiu se face prin topirea acestuia în retorte, într-un amestec eutectic și adăugare de șpan sau granule de aluminiu la temperaturi de 180—220°C. Vaporii de clorură de aluminiu rezultați se condensează, obținîndu-se produsul finit, cu un conținut în $AlCl_3$ de peste 99%.

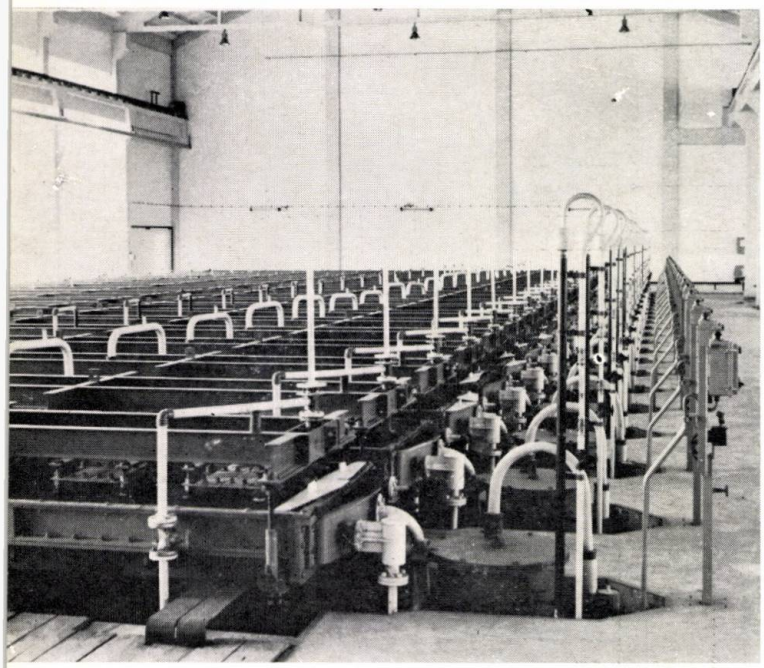
Clorura de var. Prin clorurarea prafului de hidrat de calciu cu o umiditate de 0,5—2,5%, la temperatura de 30—35°C se obține clorura de var cu minimum 35% clor activ.

Operația are loc în camere cilindrice etajate tip Beckman, prevăzute cu sisteme de răcire. Pentru clorurare se utilizează clor electrolitic diluat cu aer, în proporție de 50%. De asemenea, se pot utiliza și gaze reziduale provenite de la instalația de lichefiere a clorului.

Monoclorbenzenul. Se obține prin clorurarea catalitică a benzenului la temperatura de fierbere a masei de reacție (circa 80°C). Drept catalizator se utilizează clorura ferică în concentrație de 0,1—0,2%, care se formează în timpul reacției, cloruratorul fiind umplut cu inele metalice. O dată cu monoclorbenzenul se formează orto- și paradiclorbenzen, raportul între monoclorbenzen și policloruri variind între 25 și 30.

După clorurare, masa de reacție este supusă rectificării, pentru separarea benzenului nereacționat și a policlorurilor.

Monoclorbenzenul tehnic cu o concentrație de peste 99% se utilizează în cea mai mare parte pentru fabricarea detoxanului, iar o parte se livrează ca produs finit în exterior.



Instalația de electroliză cu catod de mercur

Detoxanul (diclordifeniltricloretan sau D.D.T.). Obținerea produsului finit comportă două faze distincte:

a) clorurarea alcoolului etilic cu obținerea cloralului (tricloracetaldehida);

b) condensarea cloralului cu monoclorbenzenul și obținerea diclordifeniltricloretanului denumit comercial detoxan.

Alcoolul etilic se clorurează în aparate cu funcționare continuă la temperatura de 92—95°C cu adaos de apă, obținîndu-se un ulei clorurat, format în cea mai mare parte din hidrat de cloral, cu conținut de semiacetat al triclor- și dicloracetaldehidei.

Deshidratarea hidratului de cloral se face prin tratarea acestuia cu acid sulfuric de 96% și monoclorbenzen, obținîndu-se o soluție de cloral.

Condensarea cloralului cu monoclorbenzenul se execută în reactoare discontinue, cu agitare, la temperatura de 25—35°C, în prezența acidului sulfuric ca agent de deshidratare. Operația are loc în exces de monoclorbenzen.

Masa de reacție rezultată după separarea acidului sulfuric este supusă operației de neutralizare, distilării monoclorbenzenului și cristalizării detoxanului tehnic.

Produsul obținut are o concentrație de peste 70% izomer activ (p — p′) și un punct de solidificare de 85—87°C.

Printr-un procedeu original realizat la scară industrială în cadrul uzinei, s-a reușit obținerea unui produs superior, cu minimum 78% izomer activ și un punct de solidificare de peste 92°C.

Hexacloranul. Hexaclorciclohexanul, a cărui denumire comercială este hexacloran sau HCH, se fabrică prin clorurarea fotochimică a benzenului. Din cei opt izomeri de poziție cunoscuți ai hexaclorciclohexanului, numai izomerul γ are proprietăți insecticide. Temperatura de clorurare este sub 50°C, reacția avînd loc în prezența radiațiilor ultraviolete, cu ajutorul lămpilor cu vapori de mercur.

Masa de reacție este supusă antrenării directe cu aburi pentru separarea benzenului, rezultînd un produs tehnic cu 12—14% izomer γ.

Pinetoxul. Un nou insecticid a cărui fabricație a început în cadrul uzinei în anul 1969 provine din clorurarea uleiului de terebentină.

Tehnologia acestui produs este rodul colaborării Combinatului chimic-Borzești cu Institutul ICECHIM și comportă două faze principale:

— hidroclorurarea α-pinenului conținut în uleiul de terebentină cu obținerea clorurii de bornil;

— clorurarea fotochimică a clorurii de bornil sau a terebentinei hidroclorurate.

Produsul finit se condiționează sub formă de concentrat emulsionabil de 50% și pulbere de prăfuit de 10%.

Criptodinul (clorura de etilmercur). Procesul tehnologic cuprinde următoarele faze:

— obținerea amalgamului de sodiu din mercur și sodiu metalic;

— obținerea dietilmercurului prin reacția dintre amalgamul de sodiu și bromura de etil;

— sinteza clorurii de etilmercur, din dietilmercur și clorură mercurică.

Produsul obținut se condiționează sub formă de pulbere, pentru tratarea uscată a semințelor (2—2,5% clorură de etilmercur, respectiv 1,5—1,9% mercur) pentru combaterea mălurii și a tăciunelui, precum și altor ciuperci.

Acetatul fenilmercuric. Este un fungicid cu caracteristici asemănătoare cu ale criptodinului, avînd avantajul unei toxicități mai reduse pentru om și animale. Se obține prin reacția dintre benzen și acetatul mercuric la 110 °C.

Punerea la punct a tehnologiei, precum și proiectarea instalației industriale s-au făcut în exclusivitate în cadrul Combinatului Chimic-Borzești.

Acidul clorhidric. Se obține prin sinteză directă dintre clor și hidrogen la temperaturi de circa 2 000°C. Reacția are loc în sobe metalice, formate din două trunchiuri de con și răcite cu aer.

Acidul clorhidric gazos se răcește și se absoarbe în apă, formîndu-se soluții cu concentrație de 32% HCl sau se usucă pentru a se utiliza ca atare la sinteza clorurii de vinil.

Produsele de clorurare ale gazului metan. Prin clorurarea termică a metanului la temperaturi de circa 500°C se obțin clorura de metil, clorura de metilen, cloroformul și cantități mici de tetraclorură de carbon. În funcție de posibilitățile de desfacere, clorura de metil poate fi reintrodusă la clorurare.

După condensare, amestecul este supus rectificării, obținîndu-se produsele tehnice cu un înalt grad de puritate.

Acetilena. Din gaz metan sau dintr-un amestec de gaz metan cu fracțiuni gazoase C_3, prin cracare în arc electric de curent continuu, se obține un amestec gazos cu un conținut de 12—14% acetilenă. Reactorul de cracare lucrează la 7 000 V și 1 000 A și electrozi de oțel. La ieșirea din zona de reacție gazele sînt răcite prin injectare de apă, în scopul evitării descompunerii acetilenei. Gazele cracate conțin hidrogen,

metan, acetilenă și omologi ai acesteia, cantități mici de olefine, precum și negru de fum.

Eliminarea negrului de fum se face în cicloane, prin spălare cu apă, ultimele urme fiind separate în electrofiltre.

Concentrarea și purificarea acetilenei se fac cu ajutorul solventului selectiv N-metilpirolidon și spălare finală cu motorină. Se obține astfel acetilena pură cu peste 99,7% C_2H_2. Gazele reziduale formate, în special, din hidrogen și gaz metan sînt utilizate drept combustibil.

Clorura de vinil. Sinteza clorurii de vinil se face din acetilenă și acid clorhidric, cu un exces de 5—10% acid clorhidric în reactoare de tip tubular. Reactorul conține catalizator format din cărbune activ impregnat cu 10% clorură mercurică. Temperatura de reacție este de 140—200°C, în funcție de uzura catalizatorului. Căldura de reacție este eliminată prin răcire cu ulei care circulă în spațiul intertubular.

Gazele de clorură de vinil brută sînt spălate cu apă, pentru eliminarea acidului clorhidric în exces, neutralizate cu soluție de hidroxid de sodiu și uscate. Eliminarea impurităților conținute în gaze — dicloretan, acetaldehidă, precum și a altor impurități extrem de dăunătoare — se face prin operațiile de condensare — rectificare, obținîndu-se în final un monomer cu un înalt grad de puritate, apt pentru polimerizare.

Policlorura de vinil (PVC). Polimerizarea clorurii de vinil se face prin procedeul suspensiei și emulsiei. În procedeul de polimerizare în suspensie, procesul decurge în fază apoasă cu adaosuri de coloizi de protecție (metilceluloză) și inițiator solubil în monomer (peroxid de lauroil). Temperatura de lucru este cuprinsă între 40 și 70°C, în funcție de tipul de polimer fabricat, sub o agitare puternică. Polimerizarea este condusă la presiune constantă, sub pernă de azot. Polimerul obținut este ușor filtrabil și se usucă cu ușurință la circa 60°C.

În funcție de rețeptură și de condițiile de polimerizare, se pot obține produse cu particule compacte, semiporoase sau poroase, pentru diferite utilizări.

Polimerul obținut se separă din suspensia apoasă pe centrifuge automate cu program, unde are loc și spălarea produsului, după care este trecut la faza de uscare. Se obține astfel un polimer pur, apt pentru cele mai pretențioase condiții de prelucrare.

Polimerizarea în emulsie se face tot în mediu apos, utilizîndu-se drept emulgator alchilmonosulfonatul de sodiu, iar ca inițiator-persulfatul de potasiu. Reacția are loc în autoclave cu mers continuu, cu dozarea continuă a apei de emulsie și a clorurii de vinil, la temperaturi de 45—58°C, în funcție de tipul de polimer fabricat.

Latexul care se scurge continuu din autoclavele de polimerizare trece prin filtre, unde se separă eventualele cruste antrenate, și în continuare în aparate de degazare, unde are loc îndepărtarea monomerului nepolimerizat.

Uscarea se realizează prin pulverizarea pneumatică a latexului în echicurent cu aer cald la 170—180°C în atomizor tip Nubiloza și separarea produsului finit în filtre cu saci.

Perclorvinilul. Procedeul de obținere a perclorvinilului constă în clorurarea unei soluții de policlorură de vinil în monoclorbenzen la o temperatură de circa 90°C, antrenarea monoclorbenzenului cu abur și uscarea polimerului obținut. Conținutul de clor în perclorvinil (65—70%) este mai mare decît în policlorură de vinil (56,8%). Produsul se utilizează, în special, la prepararea lacurilor antiacide.

În curs de punere la punct se află tehnologia de clorurare a policlorurii de vinil în suspensie apoasă, obținîndu-se un produs cu caracteristici interesante.

În ultimul timp, utilizările perclorvinilului au luat o mare dezvoltare în domeniul fabricării conductelor, a fitingurilor și a altor piese, îndeosebi datorită rezistenței superioare a acestui produs la temperatură.

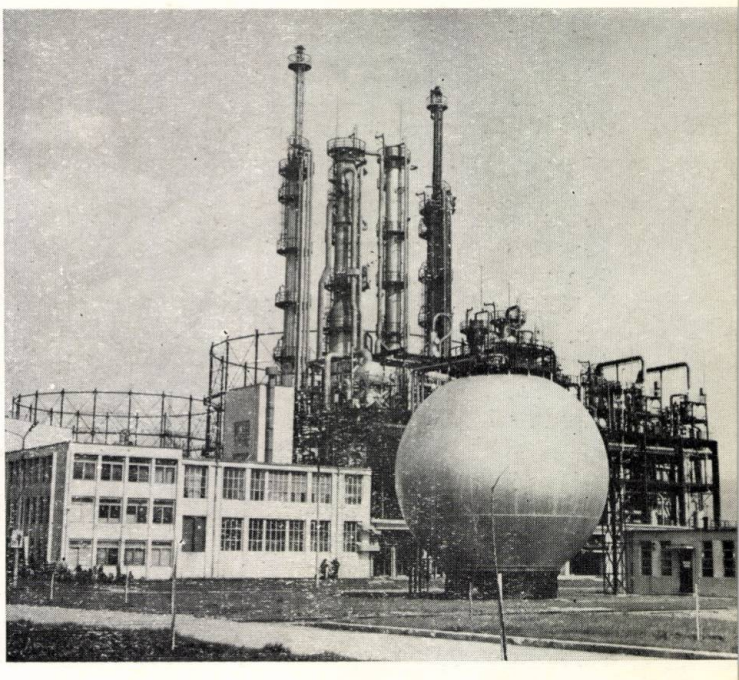
Tetracloretanul. Se obține prin clorurarea acetilenei la temperatura de 100—110°C în prezența catalizatorului de clorură ferică. Reacția are loc în turnuri de fontă umplute cu bile de oțel în care pe la partea superioară se introduc în echicurent clorul și acetilena. Căldura de reacție este preluată de tetracloretan, cu care este stropită în permanență umplutura turnului de reacție.

Tricloretilena. Se obține prin dehidroclorurarea tetracloretanului prin tratare cu lapte de var. Operația se execută în aparate orizontale prevăzute cu șicane, în care se alimentează continuu lapte de var, tetracloretan și abur. Tricloretilena formată distilă în amestec azeotrop cu abur prin coloana cu umplutură montată deasupra dehidrocloruratorului. După condensare produsul brut este degazat și rectificat, obținîndu-se produsul tehnic, care este un excelent solvent.

Acidul monocloracetic. Se prepară prin reacția dintre tricloretilenă și apă în prezența acidului sulfuric drept catalizator.

Reacția are loc în coloane în care se introduc pe la partea inferioară reactanții formați din tricloretilenă, abur și acid sulfuric. Temperatura de reacție este de

Instalația de concentrare și purificare a acetilenei



130—150°C, concentrația în acid monocloracetic ajungînd pînă la 30%. Prin distilare sub vacuum se elimină acidul monocloracetic format, acidul sulfuric fiind returnat parțial în coloana de reacție, iar restul eliminat și înlocuit cu acid sulfuric proaspăt. Vaporii de acid monocloracetic separați se condensează și se cristalizează pe cristalizoare tip tambur.

Produsul obținut este foarte pur și, spre deosebire de acidul monocloracetic obținut prin clorurarea acidului acetic, este lipsit complet de acid dicloracetic.

Sarea de sodiu a acidului 2,4-diclorfenoxiacetic (2,4-D). La baza obținerii acidului 2,4-D și a derivaților săi stau acidul monocloracetic, fenolul și clorul. În prima fază se clorurează fenolul la 2,4-diclorfenol.

Diclorfenolul obținut se condensează cu acidul monocloracetic în prezența hidroxidului de sodiu, obținîndu-se direct sarea de sodiu a acidului 2,4-D.

Sarea de sodiu a acidului 2,4-D se utilizează pentru combaterea buruienilor în culturile de păioase.

Pornind de la acidul 2,4-D se obțin și amine și esteri ai acidului 2,4-D cu proprietăți îmbunătățite față de sarea de sodiu.

Alcoolii grași. Prin hidrogenarea acizilor grași naturali sau sintetici la presiune înaltă, se obțin alcooli grași. Fracțiunile de acizi supuse hidrogenării pot varia, în funcție de natura materiilor prime utilizate, de la C_5 la C_{20}.

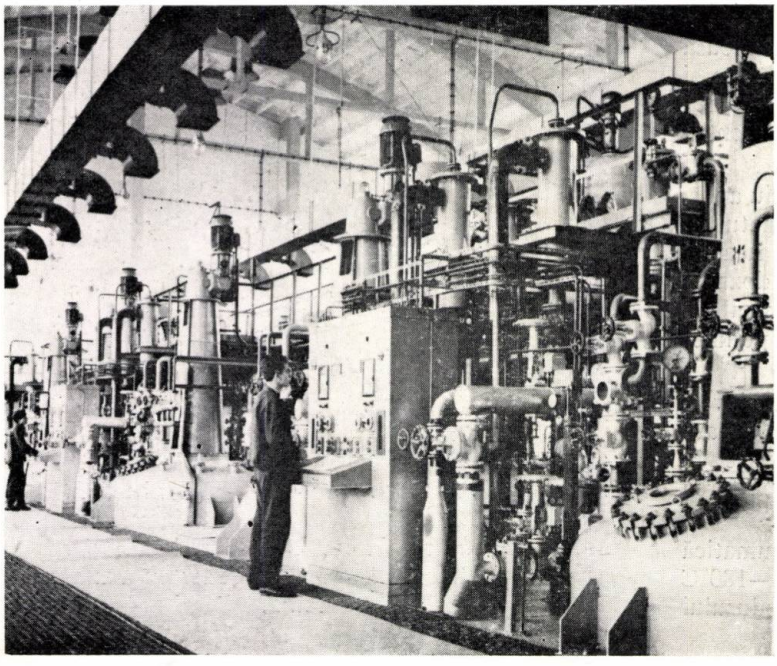
Reactorul de hidrogenare lucrează la presiunea de 300 at. și temperaturi de 320—330°C. Catalizatorul utilizat este cromit de cupru în suspensie.

Produsul brut se supune distilării la care, în funcție de cerințe, se poate face o separare pe indivizi sau pe grupe.

În afară de produsele amintite în cadrul uzinei chimice se află în faza de construcție o instalație modernă pentru fabricarea alchilaminelor și care va produce începînd cu anul 1970 următoarele sortimente: mono-, di- și trimetilamine, mono-, di și trietilamine și izopropilamină.

De la o serie de instalații de clorurare din cadrul uzinei, ca, de exemplu: monoclorbenzen, detoxan, clorurarea gazului metan ș.a. rezultă cantități însemnate de acid clorhidric sub formă de soluții de 25—32% HCl impurificate în majoritatea cazurilor cu produse organice. În general, acești acizi constituie un balast pentru producători, chiar distrugerea lor necesitînd cheltuieli importante pentru neutralizare. Printr-un procedeu original realizat în cadrul uzinei, acești acizi se utilizează la fabricarea clorurii de calciu de înaltă puritate, care se exportă în proporție de peste 90%.

În perspectivă, profilul deja destul de complex al acestei unități, se prevede a fi dezvoltat; de asemenea, sînt în curs un număr important de cercetări și studii privind asimilarea unor noi tehnologii la instalațiile existente, modernizarea și automatizarea complexă a unor linii tehnologice, noi sortimente cu calități superioare, toate aceste în scopul ridicării continue a eficienței economice.



Instalația de polimerizare a clorurii de vinil în suspensie

I. Rogoz

Combinatul chimic-Craiova

Ca rezultat direct al aplicării politicii partidului privind industrializarea socialistă a țării și al îndrumării industriei chimice cu un ritm prioritar de dezvoltare a luat ființă Combinatul chimic-Craiova, cu sarcina de a asigura în primul rînd sectorul agricol cu cantități sporite de îngrășăminte chimice, într-unul din bazinele importante agricole ale țării.

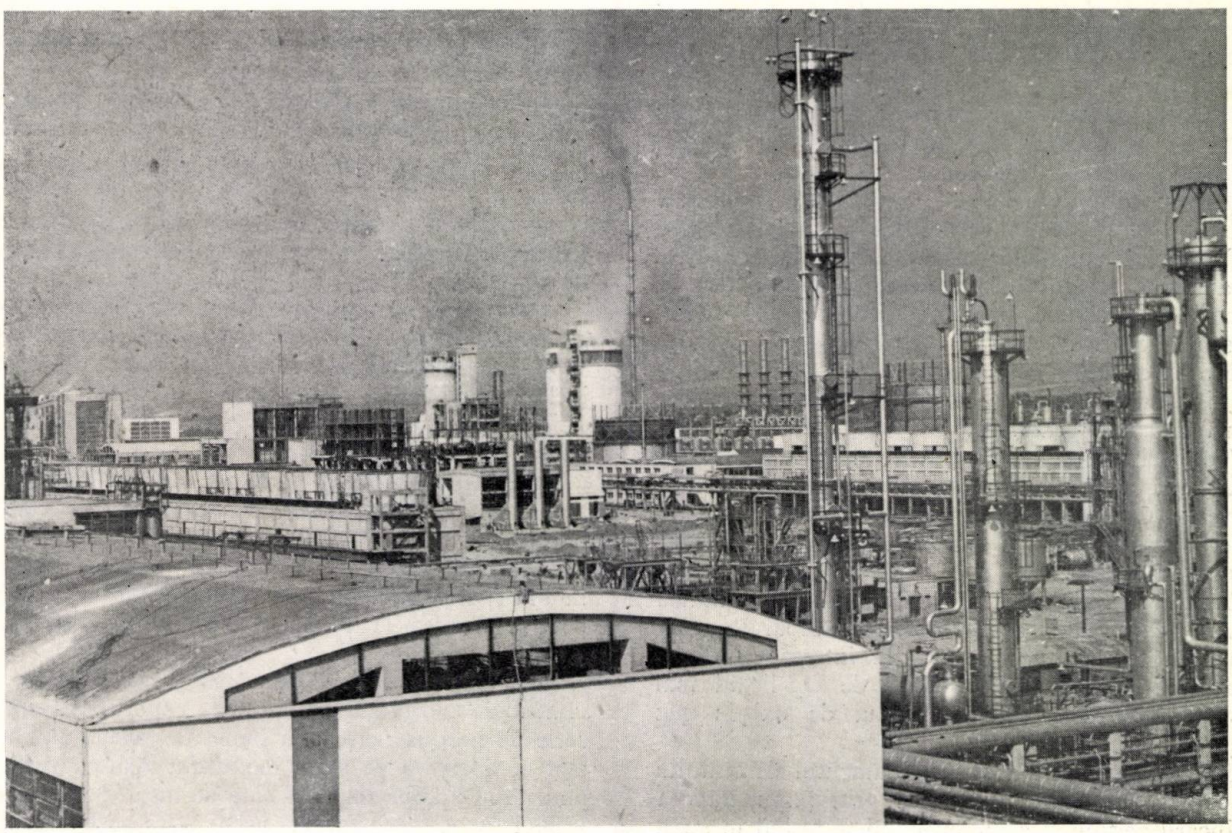
Rațiunea amplasării Combinatului chimic-Craiova s-a dovedit pe deplin justificată și faptul că s-a ajuns ca în acest complex industrial să se producă peste 36% din producția de îngrășăminte cu azot a țării, întărește această hotărîre și a atras după sine îmbunătățirea raportului între îngrășămintele cu azot și cele cu fosfor, necesar unei raționale agrotehnici.

De menționat că dezvoltarea combinatului se face în continuare pe o rațională și în același timp complexă valorificare a materiei prime — gazul metan — cu dezvoltarea în paralel a unui puternic sector organic — pornind de la acetilena din gaz metan — alături de ale îngrășămintelor.

Desigur că ponderea cantitativă o are sectorul de îngrășăminte chimice — sector de bază al combinatului. Plecînd de la gazele naturale și cele reziduale, azot și oxigen, se obține amoniacul și acidul azotic, produse intermediare în fabricarea îngrășămintelor chimice dezvoltîndu-se grupul de azot care a intrat în funcțiune din anul 1965 cu 300 mii t azotat de amoniu și 100 mii t uree, iar în acest an a intrat în funcțiune și cel de al doilea grup de azot cu o capacitate de 300 mii t azotat de amoniu și 300 mii t uree.

De remarcat că dezvoltarea producției de îngrășăminte cu azot se îmbunătățește prin acordarea priorității producției de uree, cu circa 46% azot, față de azotatul de amoniu cu numai 33—34,5% azot.

De asemenea, caracteristic dezvoltării în această etapă este creșterea permanentă a gradului de tehnicitate, urmărindu-se adoptarea capacităților optime și tehnologiile cele mai avansate cunoscute în lume, precum și introducerea utilajelor de productivitate mărită. Acest mod de lucru a dus ca la grupul al doilea să se obțină indicatori sintetici superiori față de prima linie, construită cu numai șase ani în urmă. Suprafața construită, redusă cu 50%, consum redus de energie electrică prin introducerea antrenării utila-



Combinatul chimic — Craiova. Vedere generală

jelor principale — compresoare și pompe, cu turbine cu aburi. Ceea ce a rezultat ca efect al elementelor de tehnică nouă a fost reducerea prețului de cost cu 779 lei/t amoniac, lucrul cel mai important și desigur încă susceptibil de îmbunătățiri pe parcurs, prin multiple măsuri tehnico-organizatorice.

Caracteristicile tehnice superioare ale grupului azot II față de grupul azot I reies din datele prezentate în tabela 1.

Tabela 1

Indicator	Amoniac vechi	Amoniac nou
Capacitatea de producție, t/an	200 000	300 000
Consumul de energie electrică MWh/t	1,300	0,500
Suprafața construită, m²	31 452	15 840
Numărul de salariați	280	202

O pondere valorică mare și o importanță apreciabilă în balanța economiei naționale o constituie și cel de al doilea sector, sectorul organic, organizat în nouă fabrici, folosind ca materie primă tot gazele naturale și oxigenul, avînd ca produse intermediare acetilena, produs de bază în dezvoltarea multilaterală a produșilor organici, și acetaldehida care asigură producția de butanol la capacitate de 20 000 t/an și acid acetic cu capacitate de 20 000 t/an. Pe baza lor se asigură fabricarea a 20 000 t/an acetat de vinil-monomer, 10 000 t/an acetat de polivinil E_{50}, 5 000 t/an poliacetat de vinil $E.P._{25}$ și 715 t/an polivinilalcool. De asemenea, 112 t/an acid nicotinic pentru uz zootehnic și 8 t/an acid nicotinic pentru sectorul farmaceutic.

De remarcat dotarea complexă a sectorului și cu secția de catalizatori necesari fabricării butanolului și acetatului de vinil monomer.

Paralel cu problemele de perspectivă, colectivele fabricilor se preocupă permanent de îmbunătățirea performanțelor utilajelor-cheie.De exemplu, la fabrica de amoniac se studiază creșterea randamentelor la coloanele de sinteză prin modificarea interioarelor, în sensul măririi cantității catalizatorului și recuperării exterioare a căldurii de reacție; îmbunătățirea răcirii; îmbunătățirea purificării gazului proaspăt prin folosirea precatalizei.

Tot aici sînt în studiu posibilitățile de creștere a capacității și a randamentului convertoarelor de conversie CH_4 și CO prin introducerea unui catalizator mai eficace și îmbunătățirea preîncălzirii gazului la intrare.

La fabrica de oxigen se studiază posibilitatea sporirii capacității agregatului de separare prin reducerea temperaturii aerului la intrarea în bloc, precum și posibilitatea obținerii de O_2 lichid mai ales în perioadele cînd consumul de oxigen gaz este redus.

La fabrica de acid azotic, randamentul elementului de contact urmează să crească prin îmbunătățirea purificării aerului și a amoniacului, folosind în acest sens filtre ceramice.

Pe linia îmbunătățirii activității tehnico-economice a secțiilor din grupul de azot I se înscriu și preocupările privind reducerea consumurilor specifice, ceea ce se va realiza prin reintroducerea în circuitul de sinteză a amoniacului a unor gaze cu conținut ridicat de hidrogen, care în prezent se expandează, precum și folosirea condensului rezultat la fabrica de azotat de amoniu în procesul de absorbție a oxizilor de azot, înlocuind apa demineralizată.

Ținînd seama de învățămintele ce se desprind din directivele care au fost adoptate la Congresul al X-lea al P.C.R., colectivele fabricilor din grupul de azot I vor aduce instalațiile la un nivel tehnic ridicat, care să asigure o creștere a productivității muncii, o îmbunătățire continuă a calității și a reducerii prețului de cost.

Urmînd indicațiile date de tovarășul *Nicolae Ceaușescu* la Consfătuirea pe țară a lucrătorilor din industria chimică în direcția însușirii și diversificării producției chimice prin întărirea și dezvoltarea activității de cercetare, îndrumată și sprijinită de comitetul de partid, conducerea Combinatului chimic-Craiova s-a orientat spre teme de cercetare cu o eficiență economică ridicată îndreptată spre:

a. *Obținerea de produse noi*

— catalizatori pe bază de nichel pentru conversia metanului;

— catalizatori pentru sinteza amoniacului;

— catalizatori de metanizare pe bază de Ni — Cr sau Ni pe suport de diatomită;

— proces tehnologic de fabricare a pentaeritritei tip 90 și 98;

— proces tehnologic de obținere a izobutilidendiureei;

— proces tehnologic de obținere a catalizatorului de la fabricarea amoniacului prin reformare primară.

b. *Valorificări de subproduse*

— Determinarea pierderilor de butanol din hidrogenul purjat și stabilirea tehnologiei de recuperare a lor.

c. *Îmbunătățiri tehnologice și reduceri de consumuri specifice*

— reducerea coroziunii în instalația de decarbonatare prin spălarea cu monoetanolamină — la fabrica de amoniac.

— demercurizarea apelor reziduale cu schimbători de ioni indigeni — la fabrica de acetaldehidă.

— proces tehnologic de fabricare a catalizatorului inelar pentru conversia metanului.

— recuperarea motorinei din șlamul de polimer de la fabrica de acetilenă.

Acestea sînt numai o parte din cele mai importante teme de cercetare — abordate de colectivul combinatului nostru.

Datorită dezvoltării continue a industriei chimice, în anii puterii populare s-au creat posibilități multiple pentru oferirea la export a unei game variate de produse.

Pe această linie, Combinatul chimic-Craiova contribuie substanțial la creșterea exportului printr-o serie de produse care, din punct de vedere calitativ, sînt competitive pe piața mondială. Astfel, încă din anul 1965 și apoi din 1967 cînd au intrat în funcțiune grupul azot — platforma veche — respectiv grupul organic, au fost oferite pe piața mondială amoniac

tehnic, uree, butanol, acid acetic, în mai multe țări.

Din cifrele prezentate în tabela 2 rezultă că dinamica exportului pe produse și ani este în continuă creștere.

Tabela 2

Produsul	1965	1966	1967	1968	Trimestrul I 1969
Amoniac tehnic, t	2 335	—	—	—	—
Uree, t	—	16 860	49 166	32 478	11 000
Butanol, t	—	—	661	1 308	1 186
Acid acetic, t	—	—	—	595	300

Prin intrarea în funcțiune a grupului de îngrășăminte — platforma nouă — cantitățile de produse exportate de combinatul nostru vor spori substanțial.

În acest an, ținînd seama de prețioasele indicații date de conducerea partidului, colectivul de conducere al combinatului a acordat o deosebită atenție reducerii cheltuielilor de producție. În acest scop s-au aplicat și sînt în curs de aplicare noi măsuri menite să contribuie la respectarea și micșorarea consumurilor specifice de materii prime, materiale auxiliare și utilități. Din situația consumurilor pe primele cinci luni ale anului rezultă că, față de perioada corespunzătoare a anului trecut, s-au obținut reduceri importante, după cum reiese din tabela 3.

Alături de alți factori, succesele obținute în această direcție au dus la reducerea cheltuielilor la 1 000 lei producție.

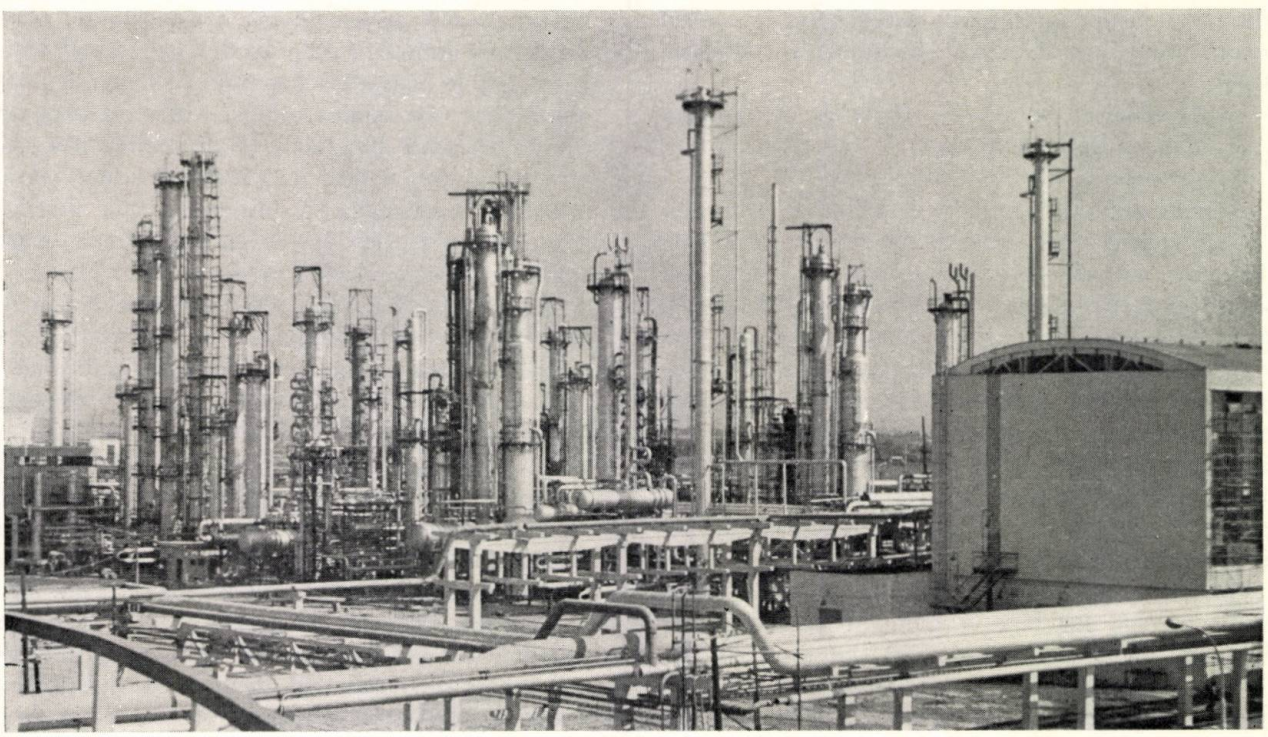
Tabela 3

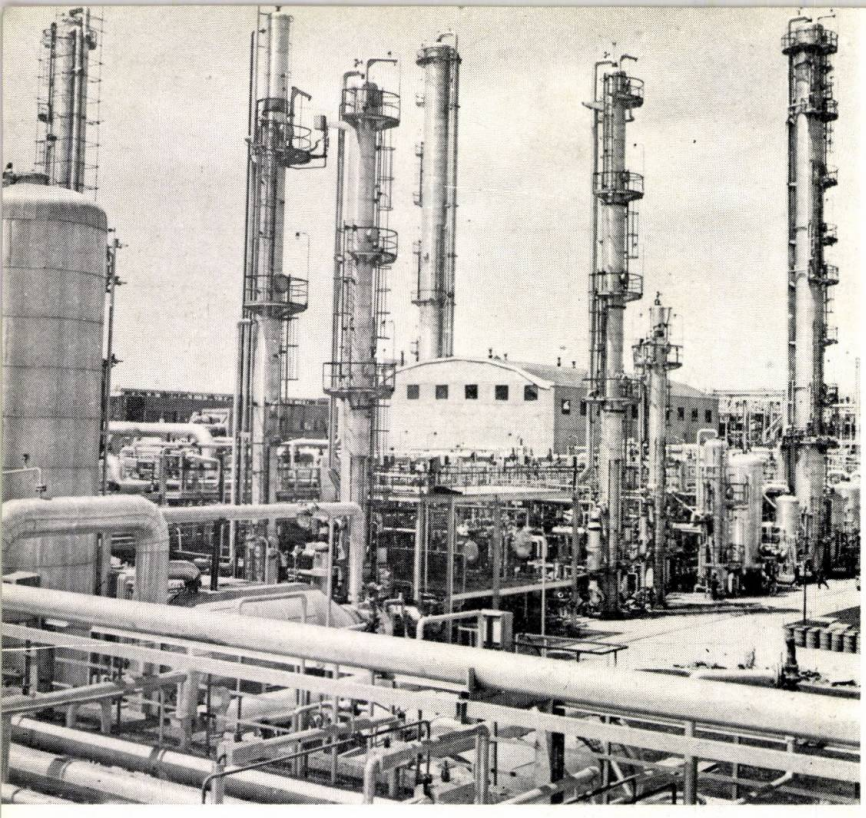
Nr. crt.	Produsul	Materii prime și auxiliare consumate	Unitatea de măsură	Perioadele comparate	
				I. I. 31. 5/968	I. I. 31.5/969
1	Amoniac	Gaz metan	mii N.m³/t	1,040	1,000
2	Acid azotic	amoniac	t/t	0,306	0,306
3	Acetilenă	gaz metan	mii Nm³/t	23,777	10,971
		motorină	t/t	1,963	0,718
		energie electrică	MWh/t	6,813	3,603
4	Acetaldehidă	mercur	kg/t	8,16	3,42
		abur	t/t	4,52	3,61
5	Butanol	abur	t/t	15,38	7,95

Pentru îndeplinirea sarcinilor care reies din directive, atenția colectivelor de muncitori, ingineri, maiștri, tehnicieni și economiști de la Combinatul chimic-Craiova trebuie îndreptată spre reducerea în continuare a cheltuielilor pentru producție, respectarea riguroasă a prescripțiilor tehnice și tehnologice de fabricație, înlăturarea cheltuielilor neproductive, a pierderilor, a risipei și utilizarea resurselor materiale.

Congresul al X-lea al P.C.R. deschide în deceniul viitor în fața poporului nostru noi și însuflețitoare perspective de progres și prosperitate. Colectivul de muncă al Combinatului chimic-Craiova este hotărît să depună noi și susținute eforturi pentru realizarea tuturor indicatorilor proiectați la instalațiile de pe platforma veche și pentru punerea în funcțiune, în condiții optime, a Unității de îngrășăminte azotoase nr. 1 — Craiova.

Combinatul chimic — Craiova. Fabrica de acetilină





A. Polihroniade

Combinatul petrochimic-Pitești

Avîndu-se în vedere bogățiile naturale de care dispune județul Argeș — care reprezintă o puternică bază de dezvoltare ascendentă și multilaterală a industriei — un volum important din investițiile cincinalului revine și acestuia.

În cadrul investițiilor ce se fac în acest județ, a fost realizat și Combinatul petrochimic-Pitești, amplasat în zona industrială de sud a Municipiului Pitești și care cuprinde trei mari fabrici, în cadrul cărora funcționează secții și instalații complexe, astfel:

— Complexul de piroliză (Fabrica de olefine).
— Fabrica de polietilenă.
— Complexul CIAN.

Combinatul mai cuprinde, de asemenea, și o serie de secții-anexă și auxiliare, ca: ateliere de întreținere (mecanic, electric, ATM), gospodăria de azot, sector energetic (electro- și termoenergetic) laboratoare de control tehnic și de cercetare, depozite etc.

O parte din aceste instalații s-au realizat în colaborare cu firme de specialitate din străinătate atît în ceea ce privește procedeul de fabricație, cît și în ceea ce privește realizarea propriu-zisă a lucrărilor (documentație tehnică, livrare utilaje și echipamente, asistență tehnică, punere în funcțiune și atingerea parametrilor proiectați).

Investiția de la acest Combinat nu este prima de acest gen din țară. Profilul și procedeele de fabricație (cu unele îmbunătățiri) sînt asemănătoare cu cele de la Combinatul petrochimic-Ploiești (unitate intrată în funcțiune, în 1965, și cu care s-a colaborat și se colaborează pe toate liniile, inclusiv pe linie de pregătire și specializare a cadrelor). Diferențele principale constau în capacitatea de producție (de circa 3 ori mai mare la Pitești) și în îmbunătățirea și completarea unor tehnologii de fabricație.

Realizarea instalațiilor combinatului a avut la bază o eșalonare rațională — logică — a execuției lucrărilor care privesc secțiile producătoare, consumatoare și utilități. Paralel cu desfășurarea activității la instalațiile de bază, s-a acordat o atenție deosebită obiectivelor care asigură utilitățile (alimentări cu apă, energie electrică și termică, gaze combustibile, aer, azot, canalizări, ateliere etc.) astfel, că la data intrării în probe tehnologice a instalațiilor de fabricație propriu-zise, acestea să fie în măsură să asigure continuu și la parametrii proiectați cerințele.

Execuția lucrărilor din combinat a început în anul 1966 (sfîrșitul trimestrului III) cu organizarea de șantier și acele lucrări care aveau să contribuie la buna desfășurare în continuare a activității de șantier (depozite, ateliere etc.). Atingerea unor stadii de execuție avansate la ateliere a contribuit în bună măsură la urgentarea operațiilor de montaj al instalațiilor, acestea (cu dotația respectivă) fiind folosite pentru scurtarea perioadei de montaj prin prefabricările de scheme izometrice care s-au efectuat.

Execuția lucrărilor de bază a început la sfîrșitul primului trimestru al anului 1967, înregistrîndu-se o concentrare remarcabilă de forțe și mijloace care a dus la realizarea instalațiilor într-o perioadă de

timp mult redusă față de cea înregistrată la Combinatul petrochimic-Ploiești (aproape la jumătate).

În această perioadă, anual s-au realizat valori totale de investiții de circa 1 miliard activitatea din șantier cunoscînd un ritm susținut atît în perioadele favorabile, cît și pe timp friguros, datorită pregătirii cu atenție a fiecărei operații.

Nivelul înalt al indicelui de productivitate a muncii atins în activitatea de șantier a combinatului, se datorește unei organizări superioare, unei asigurări în bune condiții, a documentațiilor, utilajelor și materialelor pe șantier, asigurării la timp a fronturilor de lucru necesare.

Realizarea Combinatului petrochimic-Pitești reprezintă un mare succes pentru toți factorii care au concurat la construirea lui și, în special, pentru executanți (Ministerul de Construcții pentru Industria Chimică și Rafinării și alte ministere de specialitate), care au depus eforturi susținute în îndeplinirea tuturor sarcinilor.

Vorbind despre petrochimie, se poate arăta că folosirea produselor petroliere și a gazelor naturale ca bază de materii prime pentru industria chimică a permis să se realizeze numeroase grupe de produse noi, cu utilizări din ce în ce mai variate și foarte importante pentru dezvoltarea generală a societății; aceste produse cuprind în prezent ponderea cea mai importantă a producției în multe țări cu o industrie chimică dezvoltată.

Un mijloc eficient de a crea dintr-o gamă largă de materii prime, ca: etanul și propanul separate din gazele naturale, butanul recuperat din gazele bogate de schelă, benzina grea, motorina, țițeiul etc., olefine inferioare și hidrocarburi aromate îl constituie piroliza.

Prin piroliză se pun la dispoziția industriei chimice etilenă, propilenă, butilenă, butadienă, aromate, ce se pot prelucra în procese variate.

Pe plan mondial, instalațiile de piroliză dezvoltate, în special după cel de al II-lea război mondial, deși lucrează pe aceleași principii, se deosebesc ca mărime, natura materiei prime folosite, severitatea cracării, precum și prin diferențele de ordin constructiv ale cuptoarelor și separărilor pe componenți.

În ultimii 10 ani s-au realizat progrese însemnate în piroliza hidrocarburilor, obținîndu-se conversii și selectivități mai mari.

În prezent, se lucrează cu timpi scurți de contact, temperaturi ridicate și presiuni parțiale scăzute ale hidrocarburii, ceea ce permite o transformare selectivă a materiei prime în olefine. În acest mod se pot obține randamente de etilenă și butadienă mult mai mari decît cele posibile în vechile instalații de piroliză.

Dezvoltarea procedeelor de piroliză s-a impus datorită cerințelor tot mai mari de etilenă care în prezent ocupă primul loc în industria organică datorită posibilităților avantajoase pe care le oferă ca materie primă în fabricarea polietilenei, policlorurii de vinil, stirenului, izoprenului, alcoolului etilic, oxidului de etilenă, etilenglicolului, acetaldehidei și a unor copolimeri, precum și a subproduselor formate paralel cu etilena, în funcție de natura materiei prime și de condițiile de lucru.

Pornind de la fracțiunile petroliere lichide rezultate în procesele de prelucrare a țițeiului, furnizate parțial de rafinăria construită în aceeași zonă industrială, combinatul va produce prin piroliză, olefine de mare puritate care sînt transformate în produse petrochimice cu o valoare economică ridicată.

Calculul economic arată că valoarea unei tone de țiței prelucrate într-o rafinărie devine aproximativ dublă. Prelucrată în Combinatul petrochimic-Pitești, la treapta pirolizei, valoarea unei tone de benzină devine de 4 ori mai mare. Prelucrată și mai departe crește de peste 8 ori, demonstrînd însemnătatea valorificării superioare a resurselor naturale.

În cele ce urmează se va face o descriere sumară a sectoarelor productive ale combinatului.

I. Complexul de piroliză

Complexul de piroliză cuprinde un număr mare de instalații caracterizate prin prelucrarea complexă a materiilor prime și a produselor secundare, în vederea obținerii de produse cu utilizări multiple în celelalte ramuri ale industriei chimice.

Complexul de piroliză care are o capacitate de 100 000 t/an etilenă, folosește ca materie primă un amestec de benzine cu intervalul de distilare cuprins între 55—235°C, cu un conținut ridicat de parafine, precum și etanul rezultat în urma procesului de piroliză.

Datorită folosirii benzinei ca materie primă pentru separarea etilenei, propilenei, butadienei, benzenului, toluenului, xilenilor, ce vor rezulta în procesul de piroliză, în cadrul complexului s-au realizat următoarele instalații:

— instalația de olefine;

— instalația de hidrogenare a benzinei de piroliză (fracțiunea C_5);

— instalația de aromate;

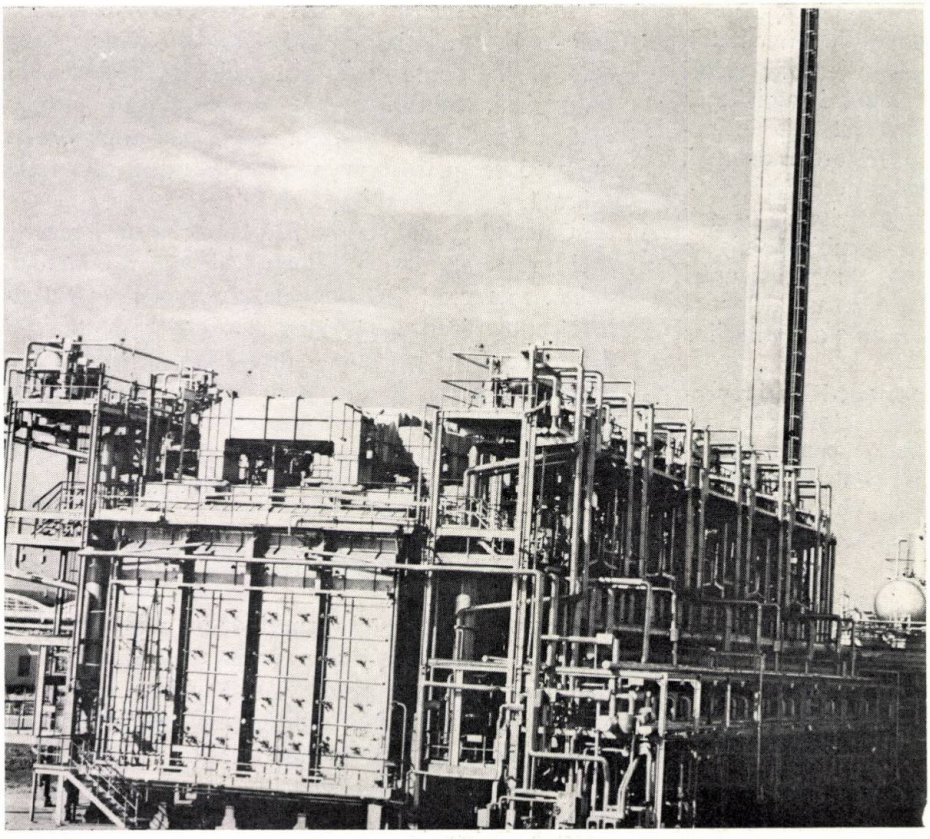
— instalația de butadienă.

Procesul de piroliză are loc în cuptoare tubulare la temperaturi ridicate și la presiunea atmosferică la un timp de contact de sub o secundă.

Pentru mărirea selectivității reacțiilor de formare a olefinelor, reducerii tendinței de formare și depunere a cocsului în cuptoare și în reactoarele pentru gaz cracat, se reduc presiunile parțiale ale hidrocarburilor, introducîndu-se abur în cuptoarele de piroliză.

Prin piroliza fracțiunilor de benzină utilizate, rezultă un amestec de gaze care se răcește brusc, indirect, cu condens, căldura cedată fiind folosită pentru producerea aburului de presiune înaltă. Amestecul se răcește în continuare prin injecție cu ulei, iar apoi în coloana de spălare cu ulei.

Gazele sînt comprimate în continuare, cu ajutorul unui compresor în cinci trepte; după fiecare treaptă de compresiune gazele sînt răcite și se separă produsul condensat. După treapta a patra de compresiune, gazele sînt spălate cu leșie pentru îndepărtarea compușilor de sulf și a bioxidului de carbon, iar după treapta a cincea sînt uscate cu oxid de aluminiu și



Combinatul petrochimic—Pitești.
Cuptoarele de la instalația de olefine-complex piroliză

site moleculare, pentru a se evita formarea cristalohidraților în sistemul de fracționare la rece, unde temperaturile joase sînt realizate în stații proprii de frig cu etilenă și propilenă.

Produsul principal rezultat prin separarea la rece este etilena. Etanul se valorifică alături de benzine, recirculîndu-se în cuptoarele de piroliză, iar hidrogenul brut rezultat servește proceselor de hidrogenare din cadrul complexului (metanizare CO din însăși hidrogenul brut, conversia acetilenelor din fracțiunea C_2, hidrogenarea la rece și la cald a benzinei de piroliză).

Sistemul de fracționare la cald furnizează propilena, fracțiunea C_4, pentru instalația de butadienă și fracțiunea C_5 care urmează a fi hidrogenată.

Aburul de presiune ridicată, medie și joasă, presiune necesară diverselor faze de proces din cadrul complexului, se produc în instalația de olefine pe baza recuperării căldurii gazelor de piroliză și a celor arse pentru încălzirea cuptoarelor.

Benzina de piroliză (fracțiunea C_5^+) rezultată în instalația de olefine, înainte de a fi hidrogenată, se supune unei distilări preliminare în scopul separării produșilor care distilă peste 190°C pentru a evita dezactivarea catalizatorilor utilizați. Benzina predistilată se supune hidrogenării la rece în vederea saturării olefinelor și diolefinelor. În urma distilării rezultă două fracțiuni de benzină cu cifră octanică ridicată (90—95) și un concentrat aromatic (fracțiunea BTX 80—155°C). Concentratul aromatic se supune ulterior hidrogenării la cald în scopul hidrogenării complete a compușilor cu sulf și a catenelor nesaturate a hidrocarburilor aromate.

Concentratul aromatic hidrogenat la cald servește ca materie primă pentru instalația de aromate.

Separarea[1] hidrocarburilor aromate se realizează prin procedeul de extracție lichid—lichid „Arosolvan" utilizînd ca solvent de extracție N-metilpirolidona.

Hidrocarburile aromate separate se supun fracționării în vederea separării lor pe componenți: benzen, toluen și o fracțiune de xileni.

Fracțiunea C_4 rezultată în instalația de olefine se utilizează ca materie primă pentru separarea butadienei prin procedeul BASF.

După recuperarea și regenerarea solventului acesta se introduce din nou în circuit.

Produsul principal al complexului de piroliză îl constituie etilena de puritate 99,9% vol. utilizată în interior ca materie primă pentru fabricarea polietilenei de presiune înaltă, iar excesul se livrează prin conductă la Combinatul chimic—Rîmnicu Vîlcea pentru fabricarea clorurii de vinil, respectiv policlorurii de vinil.

Propilena produsă (51 000 t/an) de puritate 99,5% vol. este utilizată în parte, la Complexul CIAN, la fabricarea acrilonitrilului și a alcoolilor oxo, la Combinatul chimic—Rîmnicu Vîlcea, transportul realizîndu-se tot prin conductă.

Butadiena rezultată (circa 14 000 t/an), de puritate 99,5% vol., va fi livrată la Uzina de cauciuc din cadrul Grupului industrial de petrochimie—Borzești pentru fabricarea cauciucului sintetic butadien-metilstirenic, transportul efectuîndu-se cu cisternele.

Hidrocarburile aromatice (benzen, toluen, xilen) se utilizează pentru diverse sinteze, fiind destinate parțial exportului.

II. Fabrica de polietilenă

În fabrica de polietilenă, a cărei capacitate este de 60 000 t/an polietilenă, se va produce, după procedeul I.C.I., polietilenă de presiune înaltă, într-o gamă largă de sortimente, ale căror proprietăți fizico-mecanice, chimice și de prelucrare variate permit aplicabilități în numeroase domenii: utilizări generale, articole casnice și industriale prin injecție și extrudere, acoperiri cabluri, cașerare etc., fiind destinată exportului și consumului intern.

Fabrica de polietilenă, avînd patru linii tehnologice aproximativ identice, cuprinde următoarele instalații principale:

— instalația de compresiune;
— instalația de reacție;

— instalația de amestecare, omogenizare, compoundare (A.O.C.).

Materia primă, etilena, de la complexul de piroliză intră în instalația de compresiune, unde este comprimată pînă la presiunea de circa 2 000 at, după care se polimerizează după un mecanism radicalic în reactoare de tip autoclavă, prevăzute cu agitator și cu manta de încălzire — răcire cu aer, sub acțiunea peroxizilor organici drept inițiatori.

Parametrii de reacție variază în funcție de sortul de polietilenă fabricat.

Polietilena se separă de etilena nereacționată, după o răcire prealabilă, într-un separator. Etilena nereacționată se amestecă cu etilena proaspătă după comprimarea primară, fiind aspirată de compresorul secundar.

Ulterior, polietilena trece într-un buncăr, unde are loc o a doua fază de separare la 0,5 at, de unde polietilena intră într-un extruder de granulare, urmat de o sită vibratoare, rezultînd granulele de polietilenă.

Etilena separată în buncăr reintră în circuitul etilenei proaspete după o prealabilă comprimare în compresorul auxiliar.

Polietilena rezultată suferă o serie de procese de condiționare la instalația A.O.C.

III. **Complexul CIAN**

Complexul CIAN cuprinde:
— fabrica de acrilonitril;
— instalația de cianură de sodiu;
— instalația de clorură de cianuril;
— instalația de izotriazodon (atrazin).

Fabrica de acrilonitril

În cadrul fabricii de acrilonitril are loc reacția catalitică exotermă a propilenei cu amoniacul, în prezența oxigenului.

$$CH_2 = CH - CH_3 + NH_3 + 3/2\ O_2 \rightarrow$$
$$\rightarrow CH_2 = CH - CN + 3H_2O.$$

Ca produs de bază rezultă acrilonitril, capacitatea fabricii fiind de 20 000 t/an acrilonitril, va asigura necesarul de fibre de tip poliacrilonitril, rămînînd disponibil și pentru export.

Se produc în paralel reacții secundare, cu formare, în special, de acetonitril și acid cianhidric.

Fazele de lucru sînt următoarele:
— reacția;
— separarea și recuperarea produselor;
— purificarea;
— arderea apelor impurificate cu compuși CIAN.

Propilena, amoniacul și aerul reacționează catalitic în reactoare în pat fluidizat.

Efluentul de reacție, după îndepărtarea amoniacului nereacționat și în parte a vaporilor de apă, este supus absorbției cu apă și apoi distilării extractive.

Produsele rezultate se purifică, iar apele reziduale rezultate din proces se denocivizează prin ardere.

Acidul cianhidric este prelucrat în cadrul complexului CIAN în două instalații distincte, obținîndu-se, pe de o parte prin neutralizare cu hidroxid de sodiu, cianura de sodiu — produs finit —, iar pe de altă parte, prin clorurare, urmată de trimerizare, clorura de cianuril.

Instalația de cianură de sodiu

Fabricarea cianurii de sodiu se bazează pe reacția de neutralizare a acidului cianhidric, cu soluția apoasă de hidroxid de sodiu, după reacția:

$$HCN + NaOH = NaCN + H_2O.$$

Soluția de cianură de sodiu se concentrează, este supusă centrifugării, după care cristalele se usucă și se brichetează. Ca produs secundar rezultă leșie de cianură.

Fazele tehnologice principale:
— transportul și distribuția acidului cianhidric;
— neutralizarea acidului cianhidric;
— concentrarea — cristalizarea — filtrarea;
— uscarea;
— brichetarea și ambalarea;
— tratarea leșiilor de cianură.

Capacitatea instalației este de 3 000 t/an cianură de sodiu. Acest produs va asigura necesarul intern în ceea ce privește folosirea lui la extracția aurului și a argintului din minereu, în industria construcțiilor de mașini, pentru tratarea superficială a metalelor, în tehnica acoperirilor galvanice și în sinteza unor intermediari organici.

Instalația de clorură de cianuril

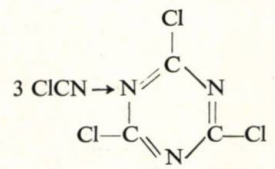
Instalația de clorură de cianuril utilizează ca materie primă acidul cianhidric și clor, procesul tehnologic realizîndu-se în trei faze principale:
— formarea clorcianului;
— trimerizarea clorcianului la clorura de cianuril;
— purificarea și sublimarea clorurii de cianuril.

Acidul cianhidric lichid și clorul gazos reacționează după următoarea reacție chimică:

$$Cl_2 + HCN = ClCN + HCl$$

Clorcianul gazos umed este spălat cu apă, pentru eliminarea urmelor de HCN, după care se condensează în vederea trimerizării.

Trimerizarea clorcianului la clorura de cianuril decurge discontinuu în faza lichidă după reacția:



Clorură de cianuril (2,4,6—triclortriazină).

Clorura de cianuril brută este impurificată de tetramerul clorcianului: uleiul de uracil, de care este separată prin distilare. Vaporii de clorură de cianuril sînt transportați în camera de sublimare, unde se obțin cristale fine de clorură de cianuril.

Capacitatea instalației este de 2 000 t/an. Clorura de cianuril este folosită ca materie primă la fabricarea izotriazodonului.

Instalația de izotriazodon

Fabricarea izotriazodonului cuprinde două faze principale:

— condensarea clorurii de cianuril cu monoetil și monoizopropilamină și cu o diamină.

— condiționarea și uscarea produsului finit.

Produsul condiționat este măcinat ca suspensie apoasă într-o moară coloidală apoi trecut la uscare prin pulverizare cu aer.

Izotriazodonul, ierbicid selectiv, este utilizat în special în cultura porumbului.

Prima etapă de dezvoltare a Combinatului petrochimic-Pitești se termină în cursul acestui an, cînd toate instalațiile vor fi puse în funcțiune.

Cunoscut fiind faptul că industria chimică ocupă un loc important în dezvoltarea economiei și ținînd seama de materiile prime existente în țară, de cerințele crescînde de produse chimice pentru consumul intern și de posibilitățile de export, precum și de condițiile existente, la Combinatul petrochimic — Pitești, se prevede o nouă etapă de dezvoltare în cadrul viitorului plan cincinal, contribuind prin aceasta la traducerea în viață a Directivelor Congresului al X-lea al Partidului Comunist Român, privind planul cincinal pe perioada 1971—1975, în care producția industriei chimice este prevăzută să se dubleze.

O dată cu realizarea celei de a doua etape, Combinatul petrochimic—Pitești devine cea mai mare unitate petrochimică din țară.

Aspecte de la Expoziția realizărilor economiei naționale. România 1969

V. Poltoraţchi

Combinatul chimic—Rîmnicu Vîlcea

Dezvoltarea industriei chimice şi în mod deosebit a petrochimiei nu poate fi concepută decît la nivelul unor ritmuri înalte, dată fiind necesitatea realizării unor capacităţi mari, cu un înalt nivel de tehnicitate, pentru obţinerea unei eficienţe economice sporite.

Combinatul chimic—Rîmnicu Vîlcea, a cărui construcţie a început în anul 1966, este una dintre marile unităţi ale industriei chimice, care marchează în mod pregnant ritmul de dezvoltare, varietatea producţiei şi înaltul nivel tehnic, menite să valorifice cît mai economic resursele bogate de materii prime ale ţării noastre.

Vecinătatea rîului Olt, cu un debit minim de 43 m^3/s, din care combinatul preia în prima etapă 6 m^3/s şi va prelua în viitor dublu, existenţa în imediata apropiere a masivului de sare de la Ocnele Mari, posibilităţile deosebit de favorabile pe linia cooperării cu Combinatul petrochimic—Piteşti, Uzina de produse sodice—Govora şi termocentrala Govora, criterii fericit completate de existenţa unui disponibil valorificabil de forţă de muncă, au determinat amplasarea noului combinat chimic de la Rîmnicu Vîlcea.

Profilul integrat al primei etape de investiţii încheiate în semestrul I al acestui an, marchează de fapt începutul perioadei de valorificare a investiţiei realizate, a introducerii în circuitul economic a sortimentelor, respectiv valorilor materiale preconizate prin proiect.

Fabrica de produse clorosodice, dotată cu una dintre cele mai moderne instalaţii de electroliză cu mercur din Europa (lucrează la 200 KA, cu o densitate de curent de circa 6 000 A/m^2) a reuşit ca numai după un trimestru de funcţionare să realizeze capacitatea proiectată şi marea majoritate a celorlalţi parametri. Este demn de relevat calitatea clorului gazos 99,2—99,3% Cl_2; 0,2—0,3% H_2 şi randamentul de curent atins de 95—96%; obţinerea sodei caustice de înaltă puritate >99% NaOH într-o instalaţie foarte modernă — procedeul cu săruri topite, o instalaţie compactă şi cu un spaţiu constructiv de numai 25% faţă de instalaţiile similare ca profil din ţară — a permis livrarea practic integrală la export a acestui produs încă din perioada probelor tehnologice.

După rezolvarea de către colectivul combinatului şi cu sprijinul IPROCHIM a unor probleme dificile de ordin tehnologic, în trimestrul II a intrat în probe tehnologice fabrica de produse oxo, cea de a doua fabrică de pe platformă, folosind ca materii prime gazul metan, propilenă transportată pe conductă de la Combinatul petrochimic—Piteşti, CO_2 obţinut de la cuptoarele de la Uzina de produse sodice—Govora şi hidrogenul electrolitic. Obţinerea 2-etilhexanolului, a *n*- şi *i*-butanolului deschid o cale nouă pentru industria noastră chimică în domeniul obţinerii solvenţilor organici.

$$CH_4 + CO_2 + H_2O \rightarrow 2CO + 2H_2 + H_2O \qquad t = 800—850°C.$$

$$CH_3—CH=CH_2 + CO + H_2 \xrightarrow[\text{de cobalt}]{\text{catalizator}} \begin{matrix} CH_3—CH_2—CH_2—CHO \\ CH_3—\underset{\displaystyle CH_3}{\underset{|}{CH}}—CHO \end{matrix}$$

hidroformilare

$$\begin{matrix} CH_3—CH_2—CH_2—CHO \\ CH_3—CH_2—CH_2—CHO \end{matrix} \rightarrow CH_3—CH_2—CH_2—CH=\underset{\displaystyle CH_2—CH_3}{\underset{|}{C}}—CHO$$

condensare

$$CH_3—CH_2—CH_2—CH=\underset{\displaystyle CH_2—CH_3}{\underset{|}{C}}—CHO + 2H_2 \rightarrow CH_3—CH_2—CH_2—CH_2—\underset{\displaystyle CH_2—CH_3}{\underset{|}{CH}}—CH_2OH$$

hidrogenare

Temperaturile şi presiunile înalte, automatizarea complexă a procesului tehnologic fac ca această nouă tehnologie aplicată, să asigure o eficienţă economică deosebită în valorificarea ţiţeiului, a sării şi a calcarului.

Fabrica cu cea mai mare pondere economică în profilul combinatului este cea de policlorură de vinil. Tehnologia adoptată este foarte modernă, de fapt unica de pe continentul nostru, se bazează pe procedeul mixt de clorurare şi oxiclorurare a etilenei, în vederea obţinerii clorurii de vinil.

$$CH_2 = CH_2 + Cl_2 \rightarrow ClCH_2—CH_2Cl$$

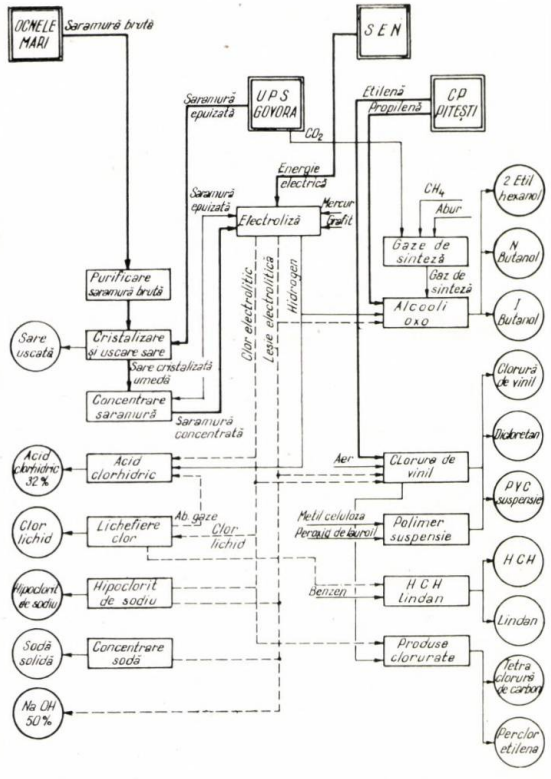
$$ClCH_2—CH_2Cl \xrightarrow[\text{cracare}]{} CH_2=CHCl + HCl$$

$$CH_2 = CH_2 + 4HCl + O_2 \rightarrow 2ClCH_2—CH_2Cl + H_2O$$

Fluxul tehnologic poate fi aplicat în două variante:

— bilanţat, cu folosirea exclusivă a HCl obţinut prin cracarea dicloretanului;

— flexibil prin adaos de HCl din afară, existînd astfel posibilitatea folosirii mai raţionale a HCl rezultat ca produs colateral.



Fluxul tehnologic etapa I Combinatul chimic—Râmnicu Vîlcea.

Prin polimerizarea în suspensie a monomerului se obține produsul finit cu un K-wert ce variază între 57 și 79.

La adoptarea acestui procedeu de fabricare a clorurii de vinil s-a ținut seama de tendințele actuale ale tehnologiei moderne de înlocuire a acetilenei (175 $/t) cu etilena (70—105 $/t), produs petrochimic mai ieftin, care, cu toate că impune un efort inițial de investiții mai mare, asigură în final o rentabilitate majorată pentru PVC.

Cea de a patra fabrică din prima etapă este cea de HCH-lindan, al cărei produs este destinat în cea mai mare parte agriculturii.

Tehnologia clasică de fotoclorurare a benzenului pentru obținerea HCH, completată cu cea de-a doua fază, bazată pe extracții succesive în metanol, filtrări și cristalizări, asigură obținerea unui produs finit de mare puritate, minimum 99% substanță activă, aciditate maximă 0,1%, punct de topire minimum 112, inodor.

Intrarea în producție la capacitate normală a celor patru fabrici enumerate, va duce la obținerea unei producții globale aproape cît cea realizată de industria chimică în anul 1950, producție obținută cu o eficiență economică substanțială.

Condițiile favorabile create prin amplasarea unității la Rîmnicu Vîlcea și necesitățile viitoare, asigură combinatului o deosebită dezvoltare în perspectivă, care se va realiza, pe de o parte, prin mărirea capacităților de producție existente, iar pe de altă parte prin construirea unor unități noi menite să integreze profilul celei de a doua etape, 1971—1975, cu încă circa zece fabricații.

Exemplificînd creșterea producției de sodă și clor de circa patru ori în 1973, față de 1969, cînd combinatul va produce circa 70% din soda electrolitică obținută în țară, mărirea de două ori a producției de PVC în 1973, față de 1969, deci, se va produce în 1973 circa 70% din producția de PVC a țării, se poate sintetiza, de fapt, importanța și locul Combinatului chimic-Rîmnicu Vîlcea în producția totală a industriei chimice românești.

Introducerea în fabricație a unor noi produse, ca: sevin, toluilendiizocianat, produse clorurate, acetaldehidă, propilenoxid, propilenglicol, polieteri etc., vor îmbogăți, vor diversifica producția combinatului.

Creșterea cantității de saramură vehiculată anual de la 120 000 t/an în 1969, la 510 000 t/an în 1975, valorificarea în 1975 a 52 000 000 Nm^3/an H_2 față de 13 000 000 Nm^3/an 1969, consumul a 53 000 t/an etilenă și 120 000 t/an propilenă în 1975 față de 20 000 respectiv 30 000 t/an în 1970, precum și creșterea puterii instalate cu circa 120 MW oferă numai cîteva date menite să contureze imaginea Combinatului chimic—Rîmnicu-Vîlcea în următorul cincinal.

Este demn de remarcat faptul că:

— Etapa a doua de investiții va prezenta un efort de investiții dublu față de etapa întîia, dar cu o triplare a valorii producției marfă.

— Ponderea investițiilor pentru lucrări comune în total investiții va scădea cu 19%.

— La o triplare a valorii producției marfă, numărul de salariați va crește cu numai 95%.

Realizările tehnico-economice deosebit de bune obținute în primele luni ale anului 1969, se concretizează în depășiri substanțiale ale indicatorilor de plan (pe 6 luni), cu circa 8 000 000 lei la producția marfă.

Dat fiind necesitatea valorificării cît mai raționale a materiilor prime și a produselor colaterale, cît și îmbunătățirea continuă a proceselor tehnologice, o latură a activității de bază începută chiar din etapa de investiții o constituie acțiunea de cercetare.

Anul 1969 reprezintă de fapt cel mai important moment din scurta istor e a combinatului, moment care marchează realizarea primei etape și fundamentează dezvoltările ulterioare.

Capacitatea tehnică a unuia dintre cele mai tinere unități industriale va marca în mod corespunzător aportul industriei chimice în economia națională.

EXPOZIȚIA REALIZĂRILOR ECONOMIEI NAȚIONALE ROMÂNIA 1969

* * UN SFERT DE VEAC DE INDUSTRIE CHIMICĂ ROMÂNEASCĂ * *

EREN, deschisă în ziua de 10 august 1969, cu ocazia împlinirii a 25 de ani de la eliberarea patriei oferă o imagine completă a ceea ce poporul român a realizat în acest sfert de veac.

Parcurgînd pavilioanele expoziției se constată o uriașă dezvoltare industrială și marile prefaceri prin care a trecut România în decursul unui timp istoriceşte scurt.

Exponatele, fotografiile și graficele ilustrează în modul cel mai convingător că în țară s-a dezvoltat în anii puterii populare o industrie puternică a cărei diversificare, acoperă aproape în întregime nevoile interne, creînd în același timp excedente de produse și bunuri pentru export a căror calitate corespunde exigențelor pieții externe.

În cadrul acestui impresionant ansamblu expozițional ramura chimică prezintă pe o suprafață de aproximativ 2 200 m² un număr de peste 1 000 de produse principale, reprezentînd toate sectoarele industriale.

Comparînd gama produselor prezentate la expoziția națională din anul 1964 cu cea actuală se constată o creștere de 150 % datorată produselor noi realizate în perioada 1965—1969.

Întrucît o contribuție importantă la dezvoltarea ramurii chimice a avut-o munca de cercetare și proiectare depusă în cadrul institutelor departamentale, în cadrul standului un loc de frunte a fost rezervat acestor sectoare. Aici sînt prezentate cîteva din principalele procese tehnologice concepute de către cercetători și industrializate apoi pe baza proiectelor realizate în institutele de proiectare ale Ministerului Industriei Chimice.

Dintre acestea se menționează: „Procedeul de cracarea gazului metan în arc electric" realizat de către Institutul ICECHIM în colaborare cu Institutul de Chimie Organică al Academiei R.S.R. Filiala Cluj și industrializat la Grupul industrial de petrochimie — Borzești, pe baza proiectelor realizate de Institutul IPROCHIM; „Procedeu de obținerea stirenului" realizat la Institutul PETROCHIM-Ploiești și industrializat în cadrul Grupului de petrochimie — Borzești, proiectele aparținînd institutului IPROCHIM.

În cadrul expoziției sînt prezentate o parte dintre principalele procese tehnologice elaborate în țară sub formă de scheme, machete și brevete. Deși spațiul restrîns nu a permis decît prezentarea unui număr redus de procedee originale, datele sintetice referitoare la fiecare institut ilustrează în mod convingător realizările deosebite obținute.

Alături de cercetare și proiectare, în același sector este prezentat și Centrul de documentare al industriei chimice și petroliere, unul dintre cele mai mari centre de ramură din țară. Din cele expuse se remarcă marile posibilități de documentare pe care le oferă această instituție pentru sectorul industriei chimice.

Revenind la produsele industriale prezentate, acestea au fost împărțite în două grupe, corespunzător celor două mari domenii ale chimiei, organic și anorganic. În cadrul acestor domenii expunerea s-a făcut pe sectoare industriale.

Domeniul chimiei organice cu care de altfel începe și standul ramurii chimice prezintă exponatele industriei petrochimice, ramură cu posibilitățile cele mai mari de dezvoltare și care, prin procesele aplicate materiei prime, duce la obținerea unor produse cu o mare eficiență economică. Aici sînt expuse produse din marile combinate petrochimice: stiren, cauciuc sintetic, fenol, acetonă, policlorură de vinil, antidăunători, polietilenă și altele. Sînt prezentate date privind dezvoltarea acestei industrii, fotografii ale Combinatelor de la Ploiești, Pitești, Borzești și Rîmnicu-Vîlcea.

În continuare, vizitatorul face cunoștință cu produse ale industriei organice de sinteză, coloranți, lacuri, vopsele, pigmenți auxiliari pentru industria ușoară, plastifianți, solvenți organici, negru de fum, repere din materiale plastice pentru construcțiile industriale, anvelope auto-tractor, bunuri de larg consum etc. într-o variată gamă de sortimente.

Numărul mare de produse realizate de acest sector industrial își găsește utilizarea în aproape toate ramurile economiei naționale.

Industria de fire și fibre chimice etalează toate tipurile de fire și fibre sintetice și artificiale. Recunoaștem fire textile de tipul mătăsii, fire supraelastice, fire voluminoase produse din relon prin texturare, fire tehnice, fibre polinitrilice produse ale Uzinei de fibre sintetice-Săvinești, fibre poliesterice — Terom realizate la Uzina de fibre sintetice-Iași pentru țesături de tip tergal, fibre artificiale de tip lînă și bumbac, rețele cord pentru anvelope realizate la Combinatul de fibre artificiale-Brăila etc.

Industria de medicamente care în prezent produce un număr de peste 2 100 de substanțe medicamentoase realizate pe bază de sinteze organice, extracte animale și vegetale, biosinteză prezintă peste 400 de produse pentru uz uman și zooveterinar.

O mare parte din aceste produse sînt rezultate ale cercetărilor proprii realizate în cadrul Institutului de cercetări chimico-farmaceutice.

Trecînd în domeniul chimiei anorganice standul înfățișează produse ale industriei anorganice de bază: acizi și săruri realizate la Combinatul Chimic-Tîrnăveni și Uzina Chimică-Valea Călugărească, produse sodice realizate la Uzinele de produse sodice — Govora și Ocna Mureș, carbid, silicagel, echipament din gresie pentru medii anticorosive etc.

Industria de îngrășăminte chimice, care produce în prezent peste 2 mil. t îngrășăminte în cele 8 unități ale sale, este prezentă cu toată gama de îngrășăminte simple, mixte și complexe.

Alături de acestea sînt expuse și o serie de produse, ca: antidăunători, rășini fenolice, acetat de vinil, celuloid, explozivi minieri, metanol, butanol și altele.

În cadrul sectorului metalurgiei neferoase sînt prezentate o serie de metale și semimetale realizate în prezent în unitățile noastre, ca: aluminiu, plumb, cupru, zinc, cadmiu, stibiu, germaniu, siliciu extrapur pentru semiconductori, precum și o serie de aliaje și prefabricate.

Datele înscrise pe panouri indică dezvoltarea rapidă a acestei ramuri ca urmare a necesarului mereu crescînd al economiei naționale de metale neferoase. Actuala producție de aluminiu situează România printre principalele producătoare din Europa.

Ultimul sector al standului prezintă realizările ramurii de celuloză și hîrtie. Urmărind fluxul exponatelor facem cunoștință în linii mari cu prefacerile pe care le suferă materia primă, plantele anuale și stuful și materialul lemnos, pentru a deveni produse finite. Sînt prezentate diverse sorturi de hîrtie, cartoane, mucavale și confecții ale acestora.

O atenție deosebită se acordă în cadrul standului utilajelor specifice industriei chimice, prototipuri, aparate de măsură și control, diverselor armături protejate contra agenților chimici, armăturilor și utilajelor confecționate din materiale nemetalice, piese de schimb, care sînt realizate în cadrul unităților specializate ale sectorului industriei chimice: Uzina de prototipuri și reparații utilaj chimic — Făgăraș, Fabrica „Anticorozivul"-București și atelierele de reparații de, pe lîngă marile unități industriale.

Sectorul expozițional este completat cu machete sugestive ale celor mai reprezentative unități, ca, de exemplu: Combinatul Chimic-Craiova, Uzina de 200 000 t/an acid sulfuric, Uzina de aluminiu-Slatina, Combinatul de celuloză și hîrtie-Suceava și altele

Un vast material documentar alcătuit din prospecte, cataloage și broșuri prezintă vizitatorilor principalele caracteristici tehnice ale produselor expuse. În trei puncte din stand se prezintă scurte filme documentare privind procesele tehnologice de obținere a unor produse.

Impresionantele realizări prezentate ilustrează efortul permanent depus de lucrătorii din ramura chimică fiind, totodată, o chezășie pentru realizările măreților sarcini ce ne revin în lumina istoricelor documente ale Congresului al X-lea al Partidului Comunist Român.

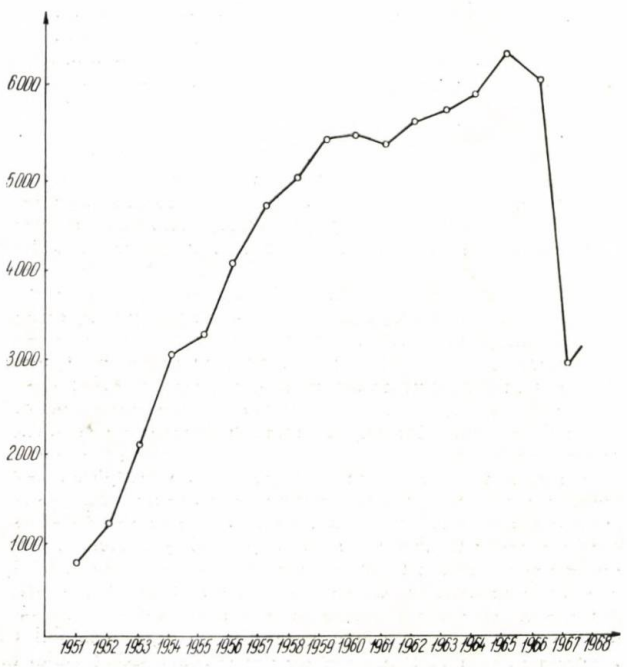
N. Sima

Invenţiile şi inovaţiile

factor important în sprijinirea dezvoltării industriei chimice

Ceea ce a caracterizat dezvoltarea industriei chimice în ultimii douăzeci de ani, a fost creşterea concomitent cu producţia şi diversificarea sortimentelor, a unui grad ridicat de tehnicitate, manifestat multilateral. Acest lucru a dus la modernizarea instalaţiilor şi tehnologiilor mai vechi, şi la construirea de noi uzine la nivelul cel mai înalt cunoscut pe plan mondial.

Gradul superior de valorificare a materiilor prime, tehnologiile moderne adoptate ca şi introducerea utilajelor de productivitate mare, au imprimat necesitatea adoptării unui grad avansat de automatizare şi mecanizare a proceselor de producţie, şi permanenta ridicare a nivelului tehnic de pregătire a personalului. Prin aceasta s-au desfăşurat an de an în toate uzinele, o activitate rodnică pentru a se folosi resursele interne, realizabile cu posibilităţi reduse ca volum de cheltuieli, dar cu efecte economice reale. O puternică mişcare de invenţii şi inovaţii a dat posibilitatea ca în instalaţii vechi sau chiar în cele noi, să se optimizeze tehnologii sau să se introducă unele procese şi procedee noi, s-au îmbunătăţit utilajele cărora li s-a mărit capacitatea şi productivitatea, iar în unele cazuri, au apărut produse din care unele se importau, economisind astfel fonduri valutare importante.



Propuneri aplicate 1951—1969

Mişcarea de invenţii-inovaţii s-a dezvoltat treptat cu fazele de creştere a industriei chimice şi a înregistrat permanent realizări ascendente an de an.

Dezvoltarea mişcării de invenţii-inovaţii s-a manifestat nu numai în creşterea numărului de propuneri, dar s-a trecut ca rezultat al creşterii nivelului tehnic al personalului şi al instalaţiilor, de la mici realizări, unele de tehnicitate minoră şi cu efecte economice reduse, la lucrări de importanţă economică superioară atît în procese şi procedee, cît şi în funcţionarea utilajelor. S-au înregistrat din ce în ce mai multe invenţii, unele din ele fiind înscrise în ţări străine, ridicînd prestigiul ştiinţei şi tehnicii române peste graniţă şi creînd în acelaşi timp o sursă de noi venituri ţării.

Desigur că este un caracter specific industriei chimice, vastul cîmp de activitate, mare ca număr de produse şi variat ca sortimente, în care imaginaţia şi spiritul inovator al specialiştilor, găseşte cîmp larg de aplicare, lucru ce a dus ca în acest răstimp sectorul chimic să înregistreze pe economia naţională numărul cel mai mare de propuneri de invenţii şi inovaţii.

La 1 ianuarie 1969 în cadrul unităţilor aparţinînd Ministerului Industriei Chimice erau înscrise 850 brevete de invenţii şi în curs de brevetare se găsesc circa 400 propuneri, acoperind toate domeniile de specialitate în chimia anorganică şi organică de bază şi sinteze fine, medicamente, materiale plastice, fire şi fibre sintetice, neferoase, celuloză şi hîrtie, îngrăşăminte etc.

Ca rezultat al aplicării unor invenţii mai importante se obţin economii anuale — calculate la nivelul anului 1968 — în valoare de 120 mil. lei.

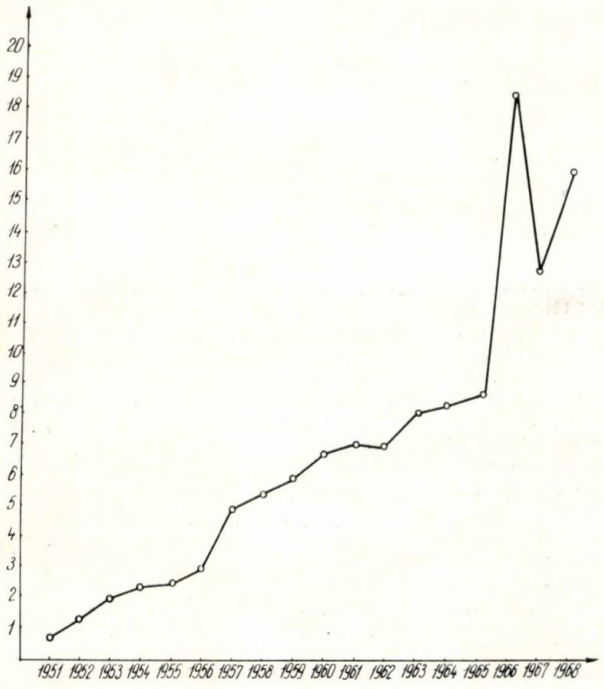
Este demn de reţinut dinamica mişcării de invenţii-inovaţii faţă de anul 1951, care arată o creştere a economiilor postcalculate de la 8 mil./an la circa 160 mil. economii în 1968 cu un vîrf de 185 mil. în 1966.

În acelaşi timp numărul propunerilor pentru aplicare a crescut de la 210 în 1951 la 5 826 în 1967, cu vîrfuri de peste 6 000 în unii ani.

Deşi către sfîrşitul perioadei numărul de propuneri începe să marcheze un unghi uşor de descendenţă, acest lucru este explicat de exigenţa în alegerea propunerilor şi valoarea acestora mult îmbunătăţită.

Astfel, unele din cele mai importante propuneri aplicate în uzine sînt:

— Procedeul şi instalaţia pentru obţinerea stirenului de înaltă puritate care a permis obţinerea stirenului de 99,5%, din etilbenzen impurificat cu



Economii post calculate 1951—1968

paraxileni și parafine. Prin aplicarea propunerii s-au economisit în investiții circa 66,2 mil. lei.

— Realizarea reactorului pentru obținerea acetilenei din hidrocarburi gazoase prin electrocracare în curent continuu, a dus la economii de 81 997 589 lei înlocuind în același timp importul instalației.

— Amestec de detergenți de tip alchilarilsulfonici și alcooli secundari sulfatați și procedeul de obținerea lor, a creat în țară industria de detergenți sintetici, dînd în același timp și posibilitatea realizării unui larg export.

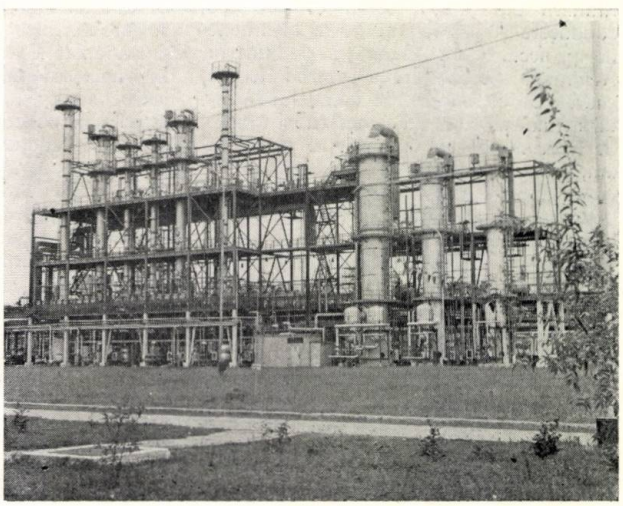
— Procedeu continuu pentru obținerea de polimeri acrilici filabili cu proprietăți îmbunătățite, se aplică la Săvinești în tehnologia fibrelor acrilonitrilice, exportîndu-se în Austria, Belgia, Elveția, R.F.G., Franța, Anglia, Turcia etc.

— O serie de invenții și inovații noi importante, s-au aplicat în industria de medicamente, la fabricarea antibioticelor, creîndu-se largi posibilități de mărirea producției, a productivității muncii și creșterea numărului de sortimente de calitate, cu export în toată lumea.

Alte invenții se referă la noi coloranți și noi tehnologii de obținerea lor, schimbători de ioni, catalizatori, pigmenți, auxiliari pentru medicamente, îngrășăminte, neferoase etc.

Trebuie remarcat că mișcarea inovatoare în unitățile MICh a urmărit riguros dezvoltarea industriei chimice, în această perioadă; nivelul tehnic al propunerilor a crescut înregistrînd peste granită un prestigiu mărit al științei și tehnicii românești.

În viitor mișcarea de invenții-inovații trebuie să urmărească în continuare ridicarea permanentă a nivelului tehnic și a propunerilor.



Grupul industrial de petrochimie—Borzești. Secția stiren

CRONICĂ

Simpozionul catalizatori folosiţi în industria petrochimică şi petrolieră

Între 8 şi 10 mai 1969 s-au desfăşurat la Sinaia lucrările Simpozionului cu tema: „Catalizatori folosiţi în industria petrochimică şi petrolieră", organizat de Consiliul Naţional al Inginerilor şi Tehnicienilor, în colaborare cu Ministerul Industriei Chimice, Ministerul Petrolului, Centrul de chimie fizică al Academiei Republicii Socialiste România şi Universitatea din Bucureşti.

În cadrul lucrărilor s-au prezentat patru referate de ansamblu, care au expus stadiul şi perspectiva de dezvoltare a cercetării şi fabricării catalizatorilor în ţara noastră, actualităţi şi perspective în cercetarea domeniului respectiv pe plan mondial, cercetarea şi ingineria proceselor catalitice, rolul proceselor catalitice în perfecţionarea proceselor tehnologice de prelucrare a ţiţeiului.

Au fost expuse rezultatele a 30 de lucrări de cercetare cu contribuţie originală din domeniul preparării catalizatorilor, caracterizarea şi regenerarea catalizatorilor şi exploatarea reactoarelor catalitice.

Au avut loc discuţii pe o tematică anunţată anterior referitoare la proiectarea şi exploatarea reactoarelor catalitice şi proiectarea instalaţiilor de fabricare a catalizatorilor.

La acest simpozion au participat 150 de specialişti din sectoarele de cercetare ale Academiei Republicii Socialiste România. Catedrele de tehnologie chimică şi catalică de la Universitatea şi Institutul politehnic „Gheorghe Gheorghiu-Dej" — Bucureşti, cercetători şi cadre de conducere de la institutele de cercetări departamentale, Petrochim — Ploieşti, Chimigaz — Mediaş, Institutul de cercetări pentru prelucrarea ţiţeiului — Ploieşti, specialişti de la serviciile de cercetări ale marilor combinate petrochimice de la Ploieşti, Borzeşti, Craiova, specialişti de la serviciile de cercetări de la cele mai importante rafinării din ţară, precum şi cadre de conducere şi proiectanţi de la institutele de proiectări din Bucureşti şi Ploieşti.

Referatele de ansamblu prezentate de cadrele de conducere din domeniul cercetării catalizatorilor, cît şi lucrările susţinute de cercetători au abordat o tematică amplă şi complexă de actualitate şi importanţă economică pentru industria petrochimică şi petrolieră. Lucrările, prin conţinutul lor, au abordat aspecte referitoare la prepararea catalizatorilor pe bază de tehnologii originale şi folosirea unor materii prime indigene. În acest sens s-au remarcat lucrările de preparare şi folosire a aluminei indigene ca suport pentru diferiţi catalizatori, lucrări elaborate de colectivele din secţia de cataliză de la Centrul de chimie fizică al Academiei Republicii Socialiste România, în colaborare cu cercetătorii de la Institutul Petrochim—Ploieşti, lucrările referitoare la prepararea şi caracterizarea catalizatorilor de reformare efectuate de cercetătorii de la Institutul de cercetări pentru prelucrarea ţiţeiului — Ploieşti, lucrările referitoare la metodologia de cercetare şi corelare a rezultatelor obţinute în laborator, pilot şi reactor industial, prezentate de colectivele de cercetători de la Institutele de cercetări, Petrochim şi I.C.P.T. — Ploieşti.

De asemenea, au fost apreciate lucrările prezentate de colectivul de cercetători de la Combinatul petrochimic — Ploieşti, care au avut ca obiect prepararea şi caracterizarea catalizatorilor de metanizare şi hidrogenare folosiţi în instalaţia de olefine şi, mai ales cele referitoare la stabilirea condiţiilor optime de exploatare a reactoarelor catalitice.

Caracteristice acestui simpozion au fost conţinutul ridicat şi claritatea constatată în prezentarea şi interpretarea datelor experimentale, precum şi nivelul ştiinţific deosebit la care s-au purtat discuţiile pe marginea referatelor şi comunicărilor susţinute.

Prezenţa unor cadre didactice cu activitate de prestigiu în cercetare, precum şi a cadrelor de conducere şi a specialiştilor din institutele de cercetări şi de proiectări amintite a asigurat conducerea competentă a şedinţelor de lucru şi un conţinut ridicat şi principial al discuţiilor pe tot parcursul celor opt şedinţe de lucru ale acestui simpozion.

Participanţii la lucrările simpozionului au constatat că, în prezent există în ţara noastră o reţea de cercetare care îşi desfăşoară activitatea în domeniul proceselor catalitice şi al catalizatorilor.

Colectivele de cercetare din institutele Academiei şi unele catedre din învăţămîntul superior desfăşoară o activitate de cercetare în domeniul catalizei legată de necesităţile industriei petrochimice şi petroliere. Institutele de cercetări departamentale ale Ministerului Industriei Chimice şi Ministerului Petrolului au făcut progrese reale în ceea ce priveşte conţinutul, metodologia de abordare şi rezolvare a problemelor pe care le ridică prepararea catalizatorilor şi exploatarea reactoarelor catalitice.

Într-unele laboratoare de cercetări uzinale, petrochimice şi petroliere, s-a organizat activitatea de cercetare la un nivel care permite elaborarea de soluţii tehnico-ştiinţifice adecvate pentru rezolvarea problemelor ce le ridică conducerea şi perfecţionarea proceselor tehnologice proprii.

Pe baza discuţiilor purtate s-au formulat concluzii pe care participanţii la lucrările simpozionului urmează să le prezinte ministerelor interesate pentru a fi analizate.

Participanţii la simpozion au constatat că este necesar ca activitatea de cercetare să fie coordonată de un for central, care să aibă în preocuparea sa întocmirea unei tematici adecvate de cercetare, elaborarea unor metodologii de lucru potrivit scopurilor urmărite şi pregătirea cadrelor de cercetare specifice acestei activităţi. În acest sens, reiese necesitatea înfiinţării unui organ central de coordonare a cercetării în domeniul catalizei şi al catalizatorilor.

Deoarece se constată că majoritatea absolvenţilor institutelor de învăţămînt superior nu posedă suficiente cunoştinţe în vederea abordării unei activităţi de exploatare a reactoarelor catalitice, unii participanţi la simpozion au propus introducerea unor capitole sau cursuri de cataliză în programa analitică a facultăţilor de chimie şi chimie industrială.

Pentru pregătirea cadrelor de cercetare în domeniul catalizei s-a menţionat necesitatea înfiinţării unor cursuri de pregătire cu scoatere din producţie.

Din lucrările simpozionului a reieşit că este necesar să se acorde sprijin colectivelor de cercetare care lucrează în domeniul catalizei referitor la întocmirea tematicii de cercetare. Această tematică trebuie să fie axată pe caracterizarea tuturor catalizatorilor ce se folosesc în industria noastră chimică şi petrolieră, să cuprindă teme referitoare la stabilirea condiţiilor optime de funcţionare a reactoarelor catalitice şi să se preocupe continuu de elaborarea unor procese tehnologice proprii de preparare a unei game cît mai largi de catalizatori. De asemenea, este necesar să se sprijine introducerea în practică a rezultatelor obţinute în munca de cercetare referitoare la perfecţionarea tehnologiilor existente în fabricarea catalizatorilor.

În mod deosebit, industria petrochimică şi de prelucrare a ţiţeiului consumă mari cantităţi de catalizatori, din care unii se procură din import. Participanţii la simpozion susţin înfiinţarea unei fabrici cu posibilităţi multiple de producere a catalizatorilor, în care să se asimileze fabricarea unui număr cît mai mare de catalizatori într-un viitor apropiat pe bază de cercetare proprie.

Discuţiile purtate pe tema proiectării şi exploatării reactoarelor catalitice au scos în evidenţă faptul că între cercetătorii şi proiectanţii din domeniul catalizei şi fabricării catalizatorilor nu s-a conturat încă o unitate de vedere sub aspect metodologic. Aceste discuţii au scos în evidenţă necesitatea formării unor colective mixte — cercetători — proiectanţi — care să colaboreze pe tot parcursul elaborării: cercetare — proiectare. Se recomandă ca institutele de cercetări şi conducerile marilor unităţi industriale să organizeze această formă de activitate cu mijloace interne cît mai curînd, acţiune care ulterior va putea fi extinsă.

De asemenea, s-a constatat că este necesară o informare reciprocă şi un schimb de păreri periodic între cercetătorii care lucrează în acest domeniu, proiectanţi şi tehnologi care se ocupă de exploatarea reactoarelor catalitice şi se propune periodizarea organizării acestui simpozion după un ciclu bienal.

ŞTIRI DIN INDUSTRIA CHIMICĂ

O remarcabilă realizare tehnică românească

După mai bine de zece ani de studii şi experienţe, un colectiv de cercetători de la Institutul „PETROCHIM" din Ploieşti a reuşit să obţină stiren din etilbenzenul rezultat de pe urma reformării catalitice. După cum se ştie, stirenul este o substanţă activă, utilizată la fabricarea polistirenului, care, la rîndul său, este folosit în industria bunurilor de larg consum, precum şi la realizarea cauciucului sintetic. Stirenul obţinut cu ajutorul unei instalaţii proiectate şi realizate de institutul ploieştean, a fost considerat de firme din ţări cu tradiţie, ca şi la expoziţia inventatorilor organizată recent la Bruxelles, ca fiind unul dintre monomerii de acest gen cu cea mai înaltă puritate. Institutului românesc i-a fost decernată înalta distincţie a juriului expoziţiei.
Pentru realizarea stirenului, în cadrul Grupului industrial de petrochimie—Borzeşti funcţionează o linie tehnologică dotată cu utilaje automatizate româneşti, care asigură valorificarea totală a etilbenzenului. Fabricarea în ţară a noului produs aduce importante economii de valută. Calculele arată că, prin industrializarea procedeului de obţinere a stirenului se obţin economii anuale care întrec suma de 60 mil. lei.

Noi realizări în industria negrului de fum

Colectivul format din inginerii Ioan Pintea, Mihai Breckner, Orvin Leib şi maistrul Niculae Ciorgoveanu de la Uzina „CARBOSIN„-Copşa Mică, a realizat invenţia „Cuptor românesc pentru obţinerea negrului de fum F.E.F." Rezultatul aplicării în producţie este remarcabil: creşterea producţiei cu 2 000 t, mărirea productivităţii cu 20%.
Colectivul secţiei negru de fum urmăreşte în prezent: ridicarea parametrilor negrului de fum în structura vulcanizatelor de cauciuc, obţinerea negrului de fum granulat, care va permite livrarea la export în plus de 4 000 t.

O nouă metodă de analiză chimică

Cercetătorii de la Facultatea de Chimie a Universităţii din Cluj, au elaborat o metodă de analiză chimică bazată pe un principiu cu totul nou. Potrivit acestuia, determinările chimice nu se mai fac între o concentraţie anumită şi un parametru fizic al soluţiei, cum stabilesc metodele clasice, ci între concentraţie şi un parametru matematic. De pildă, se studiază relaţia între concentraţie şi frecvenţa de apariţie a unui anumit fenomen. Acesta ridică mult precizia determinărilor, chiar şi în cazul unor cantităţi foarte mici de substanţă. Metoda, denumită frecventometrică, s-a bucurat de aprecierea specialiştilor din numeroase ţări.

Creşte citadela îngrăşămintelor chimice de la Craiova

Craiova se numără de cîţiva ani printre marii producători de îngrăşăminte chimice din sud-estul Europei. Aici, pe prima platformă se realizează 300 mii t de azotat de amoniu, şi alte 300 mii t de uree/an. Alături de prima platformă a luat fiinţă alta, pe care s-au înălţat siluetele argintii ale altor mari fabrici: acid azotic şi amoniac, proiectate pentru 308 mii şi, respectiv, 240 mii t şi uree şi azotat de amoniu de cîte 300 mii t/an fiecare. Între cele două grupuri de fabrici există diferenţe apreciabile. Astfel, fluxul tehnologic al noilor unităţi este complet altul, avînd ca bază noi principii de funcţionare. La noua platformă există doar o singură linie tehnologică cu utilaje de mare capacitate. Aceasta permite folosirea la maximum a posibilităţilor de recuperare a energiei electrice termice din procesul de reacţie. Consumul de energie electrică, care are o pondere de 60% din preţul de cost al amoniacului, scade la jumătate pe fiecare tonă produsă din noua unitate, în comparaţie cu cea veche.
Prin punerea în funcţiune a noului grup industrial, producţia Combinatului craiovean urmează să ajungă la 1 mil. t îngrăşăminte anual, care pot fertiliza aproximativ 4—5 mil. ha.

Pentru prima oară se produce în ţară acid nicotinic

În cea de-a doua platformă a Combinatului chimic—Craiova a început producţia de acid nicotinic. Evenimentul este cu atît mai important, cu cît fabrica de acid nicotinic de la Craiova este prima de acest gen din ţară. Materiile prime utilizate în procesul de producţie sînt: acetaldehida, amoniacul şi acidul azotic din care se vor realiza anual circa 120 t acid nicotinic.

Se dezvoltă combinatul chimic Rîmnicu-Vîlcea

Fabrica de produse clorosodice, din cadrul Combinatului chimic—Rîmnicu-Vîlcea, dotată cu una din cele mai moderne electrolize cu mercur, a reuşit ca numai după un trimestru de funcţionare să atingă capacitatea proiectată, şi să realizeze marea majoritate a celorlalţi parametri. Obţinerea sodei caustice de înaltă puritate —99%, a permis livrarea integrală la export a acestui produs încă din perioada probelor tehnologice. Aici au intrat în probe tehnologice fabricarea de H.C-H. lindan, produs destinat agriculturii. Intrarea în producţie la capacitatea normală a acestor fabrici va duce la obţinerea unei producţii globale de circa 900 mil lei.
Dezvoltarea în continuare a combinatului va face ca producţia globală să crească în 1975 de trei ori faţă de cea a anului 1970. De asemenea, combinatul îşi va mări, în următorii patru ani, capacitatea de producţie a sodei caustice electrostatice de 3,5 ori, în aşa fel încît 70% din acest produs prevăzut pe întreaga ţară să fie realizat la Rîmnicu-Vîlcea.

Capacităţi noi de producţie la uzina chimică—Borzeşti

În vederea lărgirii gamei de substanţe fito-sanitare necesare agriculturii, la Uzina chimică din cadrul Grupului industrial de petrochimie—Borzeşti se află în construcţie noua instalaţie de acetat-fenilmercuric ce va produce anual 1 200 t de fungicide condiţionate, folosite la combaterea mălurii grîului.
Cea de-a doua instalaţie aflată în construcţie este destinată fabricării toxafenului, un nou insecticid folosit la combaterea dăunătorilor din pomicultură şi legumicultură. Materia primă o constituie terpenele, substanţe reziduale realizate de la fabricarea hîrtiei şi celulozei. Constructorii sînt hotărîţi să pună în funcţiune pînă la sfîrşitul anului, partea de solventare a instalaţiei care va produce anual 500 t de insecticide emulsionabile.

BRAZI: A început construcţia unui nou obiectiv industrial

Pe platforma industrială de la Brazi a început construcţia unui nou obiectiv industrial — fabrica de acetilenă. Viitoarea întreprindere, proiectată de specialişti români, este dotată de industria noastră constructoare de maşini cu utilaje de înaltă tehnicitate. Ea urmează să fie pusă în funcţiune în primul semestru al anului viitor.

Noi sortimente la Uzina de produse sodice—Ocna Mureş

Ca urmare a măsurilor de organizare ştiinţifică, la Uzina de produse sodice—Ocna Mureş s-a atins în prezent un nivel de 406 000 t carbonat de sodiu (unitate echivalentă) faţă de o capacitate proiectată de 400 000 t.
Printre noile produse realizate se remarcă ionosilul, o invenţie a cărei tehnologie a fost concepută în întregime cu mijloacele proprii ale unităţii. Ionosilul, produs cu mare capacitate de absorbţie a umidităţii este utilizat, în special, în industria transformatoarelor electrice de înaltă tensiune.
În uzină se lucrează în prezent la mărirea capacităţii de producţie a sărurilor de magneziu de la 600 la 1 200 kg/zi şi la realizarea în trimestrul III, 1969 a silicatului diatomitic.

O nouă fabrică de sulfat de zinc

La uzina chimică din Copşa Mică, a început să producă o nouă fabrică de sulfat de zinc. Noul obiectiv a fost realizat de Întreprinderea de construcţii-montaj pentru industria chimică şi rafinării din Braşov, fiind înzestrat cu utilaje moderne produse în întregime în ţară şi are o capacitate proiectată de 8 000 t anual.

BRATU, EM. A.: **Operații și utilaje în industria chimică vol. I.** Editura tehnică, București 1969, 710 p., 369 fig., 133 tab., 20 anexe, format 235 × 165 mm.

Diversitatea produselor, utilajelor și tehnologiilor au forțat industria chimică — ramura cea mai dinamică în economia tuturor țărilor avansate — să-și dezvolte teoria și experimentarea științifică, să-și generalizeze experiența practică pentru adoptarea metodelor celor mai judicioase de calcul, de dimensionare și proiectare, pentru perfecționarea continuă a conducerii și exploatării fabricațiilor și instalațiilor. Necesitatea unui nou mod de a privi, de a studia, conduce și exploata, tehnologia chimică, unui nou mod mai ușor adaptabil atît diversității, cît și ritmului de dezvoltare al acestor importante ramuri economice a dus la apariția unei noi discipline de cercetare și studiu, ingineria chimică. Îi revine profesorului Em. A. Bratu meritul de a fi introdus pentru prima dată în țara noastră, încă din anul 1939, primul curs de inginerie chimică la Politehnică din București sub denumirea de „Aparate și Instalații". Elaborarea primei lucrări românești originale, de inginerie chimică aparține, de asemenea, prof. Em. A. Bratu fiind editată în anul 1960, în două volume sub titlul „Operații și utilaje în industria chimică." Recenta apariție reprezintă o elaborare mult îmbunătățită a acestei lucrări, realizată la un înalt nivel științific într-un stil concis, clar și atractiv caracteristic autorului. Lucrarea este organizată după sistematica operațiilor unitare, grupate pe criteriul procesului fizic fundamental dominant. Primul volum al lucrării, format din trei părți, cuprinde operațiile mecanice și hidraulice, operațiile termice și de difuziune urmînd să fie tratate în volumul II. Partea întîi, pregătitoare, cuprinde elementele necesare înțelegerii și aplicării unor instrumente teoretice de lucru (relații de conservare, de echilibru termodinamic, de similitudine și analiză dimensională) la studiul operațiilor unitare. Se prezintă astfel sistemele de unități de măsură, metodele pentru deducerea criteriilor de similitudine, considerații privind modelele, întocmirea bilanțurilor de materiale și de căldură.
Partea a doua se referă la operațiile mecanice tratînd, dintre acestea, depozitarea, transportul și dozarea materialelor solide, mărunțirea materialelor și fracționarea amestecurilor polidisperse solide prin cernere și separare pneumatică.
Operațiile hidraulice sînt tratate în partea a treia a lucrării care cuprinde curgerea fluidelor, conducte, pompe pentru lichide, compresoare, pompe de vid, amestecarea, sedimentarea, filtrarea și centrifugarea. Date fiind particularitățile sistemelor gazoase eterogene, procedeele de separare a acestora s-au tratat într-un capitol separat. Metoda generală de studiu și tratare a operațiilor unitare adoptată în lucrare constă în prezentarea factorilor care influențează operația respectivă și a bazelor teoretice ale fenomenelor pentru deducerea ecuațiilor care corelează factorii principali, dimensionarea tehnologică, clasificarea și descrierea tipurilor reprezentative de utilaje pentru realizarea operației, indicarea criteriilor tehnologice și economice de alegere a utilajelor. Marele număr de figuri judicios alese și executate, modul de rezolvare a exemplelor și problemelor propuse contribuie atît la înțelegerea și asimilarea materialului prezentat, dar mai ales la formarea unui mod de gîndire specific ingineriei chimice.

Recenzii

P. SPACU și M. BREZEANU: **„Chimia Combinațiilor Complexe".** Editura didactică și pedagogică, București 1969, 439 p., format 175 × 250 mm.

Chimia combinațiilor complexe poate fi considerată ca unul dintre cele mai importante domenii ale chimiei anorganice moderne, ținînd seama de rolul cu totul deosebit, pe care combinațiile complexe îl dețin în domeniul cercetării teoretice și aplicative, cum și în multe procese catalitice și biologice.
Avînd ca punct de plecare pentru interpretarea materialului experimental acumulat, teoria combinației lui Werner, chimia combinațiilor complexe s-a dezvoltat vertiginos în decursul anilor. Și la noi în țară s-a format o cercetare în acest domeniu, creată de N. Costăchescu, P. Spacu și R. Cernătescu și continuată de elevii lor. Totuși, literatura de specialitate indigenă prezintă destule lipsuri:
Lucrarea „Chimia combinațiilor complexe" scrisă de P. Spacu și M. Brezeanu acoperă unul din aceste goluri resimțite. Deși scrisă cu scopul de a fi un manual didactic pentru studenții anilor IV și V de la facultățile de chimie pură, și ca atare are o structură de curs universitar, — lucrarea poate fi utilizată și de doctoranzi sau de cei care lucrează sau doresc să se documenteze în domeniul combinațiilor complexe.
Cartea începe, cum este și firesc, cu prezentarea succintă a teoriilor asupra legăturii chimice în combinațiile complexe, în ordinea evoluției lor: teoria coordinației a lui Werner, teoria electrostatică precuantică, teoria legăturii de valență, teoria cîmpului cristalin și teoria cîmpului liganzilor, teorii care, în etapa de cunoștințe respective, au căutat să explice formarea și proprietățile combinațiilor complexe.
În cadrul celei de a doua părți a cărții, — stereochimia combinațiilor complexe, — după ce se descriu asimetria internă a diferitelor tipuri de combinații complexe (octaedrice, plan — pătrate și tetraedrice) și structura combinațiilor complexe pentacoordinate, hexacoordinate și a celor cu numere de coordinație mai mari de șase, se insistă mult asupra izomeriei combinațiilor complexe (geometrică, optică, de legătură).
Cartea se termină cu descrierea celor mai importante clase de combinații complexe: diferiți chelați metalici, combinații complexe cu liganzi macrociclici obținute prin reacții ale liganzilor, combinații complexe polinucleare, combinații complexe cu liganzi mai puțin obișnuiți, combinații complexe, catalizatori în reacții de hidrogenare.
Se poate observa că, cu tot numărul restrîns de pagini, pentru o bună orientare în domeniu, în lucrare s-a căutat să se cuprindă atît aspectele teoretice, cît și problemele actuale ale chimiei combinațiilor complexe. Documentarea serioasă și la zi (1967) este reflectată de prezența în lucrare a celor mai noi date de literatură, respectiv a numeroaselor referințe bibliografice.

CLAUDIU MATASA ȘI EUGENIA MATASA: **L'Industrie moderne des produits azotes** (Industria modernă a produșilor cu azot). Editura Dunod, Paris 1968, 676 p. 260 fig. 60 tab. format 260 × 170 mm.

Apariția în Franța a lucrării elaborate de cei doi autori români are o semnificație aparte reprezentînd atît o recunoaștere a contribuției valoroase a cercetărilor din țara noastră cît și o confirmare a maturității școlii de chimie și a industriei chimice românești. Referințele unor personalități cu mare renume — dintre care unele spicuite de editori — prefața semnată de G. Fauser, recenziile și, în general, primirea de către public vin în sprijinul celor menționate. Modul de prezentare a problemelor, nivelul la care acestea au fost tratate, precum și concluziile care se desprind din fiecare capitol în parte sînt elemente care justifică pe deplin calificativele de originalitate și actualitate acordate în repetate rînduri acestei lucrări.
Editată pentru prima dată în țara noastră în anul 1965 și epuizată în cîteva luni, lucrarea a fost mult ameliorată și completată nu numai pe baza datelor de literatură, ci și pe cea a cercetărilor întreprinse de autori sau de cercetătorii români. Astfel, contribuția cercetărilor autorilor se face simțită îndeosebi în studiul nitrării hidrocarburilor saturate, oxidării amoniacului cu oxigen, nitrozării, precum și în sinteza nitrililor, unor derivați anorganici ai amoniacului sau oxizilor de azot, ca: acidul sulfamic, hidrazina, hidroxilamina, amidele acidului fosforic.
Față de ediția română, recenzată în această revistă în vol. 17, nr. 3, p. 192, (1966), cea franceză este caracterizată, în special, printr-o adîncire a întrepătrunderii și conjugării producției de amoniac și acid azotic cu cea a altor produse, valorificării subproduselor și produselor intermediare, o mai strînsă legătură între aspectele teoretice și cele tehnologice, între structură și proprietăți, ducînd la o mai bună înțelegere a condițiilor de sinteză, tendințelor posibilității de valorificare a produselor. De altfel însăși structura cărții constituie o pledoarie pentru integrare, pentru o eficiență economică maximă. Considerînd hidrocarburile ca materie primă de bază, se descrie prelucrarea acestora pentru a da atît amoniac, cît și o serie de produse organice sau anorganice. Îngrășămintele (a căror tehnologie constituie un domeniu aparte) nu sînt studiate decît prin prisma debușeului pe care-l reprezintă, iar derivații organici doar pînă la obținerea directă a unor intermediari sau produse finite de bază.
Datorită selecției îngrijite a materialului prezentat, informării deosebit de bogate, ponderii echilibrate a diverselor părți și spiritului critic de care este pătrunsă, cartea a interesat mai multe edituri străine, în curs fiind o ediție în limba engleză sub egida editurii de specialitate Chemical Publishing Co. din S.U.A.

REVISTA DE CHIMIE, organ al Ministerului Industriei Chimice și al Consiliului Național al Inginerilor și Tehnicienilor din Republica Socialistă România (C.N.I.T.). Revista este editată de Centrul de documentare al industriei chimice și petroliere. Redacția: București, Bd. N. Bălcescu nr. 16, Sectorul I, telefon 16.78.78. Abonamentele pentru biblioteci, cabinetele tehnice, individuale se pot achita în numerar sau în contul nostru de virament: Centrul de documentare al industriei chimice și petroliere, telefon 14.72.10/184, Bd. N. Bălcescu nr. 16, cont 640.301—13, Banca Națională a Republicii Socialiste România. Filiala Sector I, București. Tarif pentru întreprinderi: lei 160 anual. Tarif pentru abonamentele individuale: lei 30 anual. Prețul unui exemplar: lei 8. Taxele poștale plătite în numerar conform aprobării D.G.P. nr. 10/50/1968.

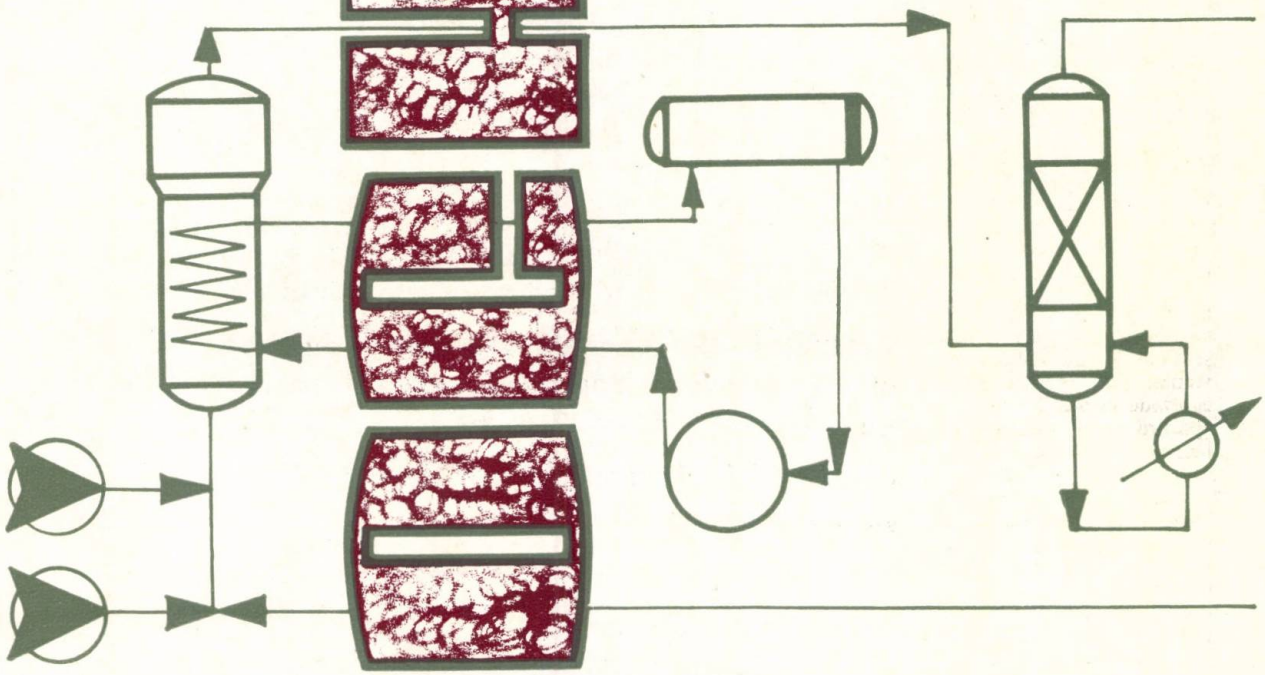
Tiparul executat la Întreprinderea poligrafică « ARTA GRAFICĂ », Calea Șerban Vodă nr. 133—135, București

Index 43404

IPROCHIM ROMANIA

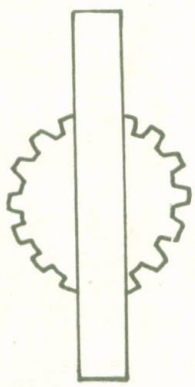
INSTITUTUL DE PROIECTĂRI
PENTRU INDUSTRIA CHIMIEI
ORGANICE ȘI PETROCHIMICE
BUCUREȘTI

Str. Căderea Bastiliei, 56—58
Telefon 12.03.70
Telex 131



pe baza unei experiențe îndelungate dobîndită în timpul activității sale în domeniul proiectării instalațiilor petrochimice și ale chimiei organice de bază, oferă în condiții avantajoase și cu garantarea deplină a calității, o gamă largă de lucrări de engineering, ca:

- lucrări complexe de proiectare
- asistență tehnică în timpul montajului și dării în funcțiune
- orice fel de lucrări de « Consultance »
- studii



IMNR

MINISTERUL INDUSTRIEI CHIMICE

INSTITUTUL DE PROIECTĂRI ȘI CERCETĂRI PENTRU INDUSTRIA METALELOR NEFEROASE ȘI RARE

Adresa telegr: IMENERE — București — ROMÂNIA Telex: 128
B-dul Gh. Gheorghiu-Dej nr. 1 Telefon 15.30.00 BUCUREȘTI Sector 6

Concentrînd experiența acumulată în România în decursul anilor în ceea ce privește cercetarea și proiectarea din industria metalelor neferoase și rare, IMNR oferă în acest domeniu servicii pentru :

Efectuarea de cercetări tehnico-științifice, analize în laboratoare, instalații pilot sau semiindustriale ;

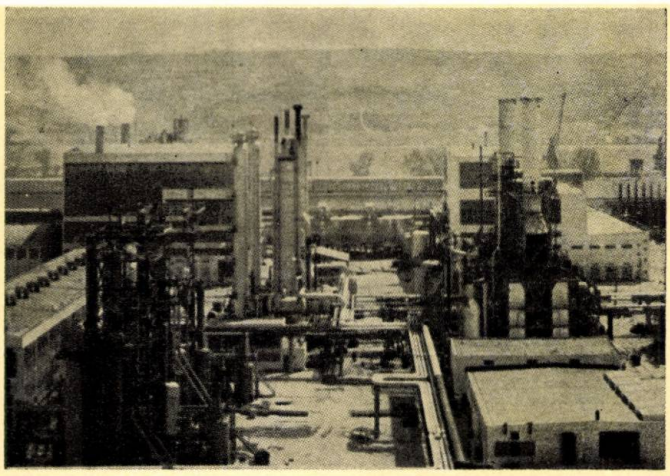
Consultații tehnice, avizări și expertize în metalurgia extractivă a plumbului, zincului, cuprului, aluminiului și a metalelor prețioase ;

Elaborarea de documentații tehnice complexe de engineering, ca :

— studii tehnico-economice de fezabilitate pentru instalații noi sau modernizări ;
— studii de amplasament și profil pentru instalații noi ;
— studii de sistematizare pentru instalații existente ;
— proiecte de ansamblu și de execuție pentru instalații metalurgice neferoase, cuprinzînd tehnologia de fabricație, secțiile și atelierele auxiliare, alimentările cu apă și energie, lucrări de construcții și montaj, automatizări etc.

Asistență tehnică la montarea și punerea în funcțiune a instalațiilor industriale proiectate.

ipran



INSTITUT DE PROIECTĂRI
PENTRU
INDUSTRIA CHIMICĂ ANORGANICĂ
ȘI A ÎNGRĂȘĂMINTELOR
BUCUREȘTI

str. Mihail Eminescu nr. 19—21
Telefon 11.79.40
Telex 183

dispune de cadre tehnice avînd o activitate de peste două decenii în:

- STUDII DE FEZABILITATE ȘI AMPLASAMENT
- STUDII DE SISTEMATIZARE ȘI MODERNIZARE
- STUDII TEHNICO-ECONOMICE
- PROIECTE DE EXECUȚIE
- ASISTENȚĂ TEHNICĂ LA MONTAREA ȘI PUNEREA ÎN FUNCȚIUNE A OBIECTIVELOR INDUSTRIALE PROIECTATE
- CONSULTAȚII TEHNICE LA CERERE
- ENGINEERING

Pe baza unei îndelungate experiențe industriale, elaborează lucrări de proiectare în următoarele domenii:

— Îngrășăminte azotoase (amoniac, uree, azotat de amoniu, nitro-calcar) și acid azotic.

— Îngrășăminte cu fosfor (superfosfat simplu și triplu) și compuse (fosfați de amoniu etc.).

— Instalații de acid sulfuric pe bază de pirite după licența Lurgi, aplicînd procedeul de prăjire BASF, în strat fluidizat.

— Instalații de acid sulfuric bazate pe valorificarea gazelor din metalurgia neferoasă.

— Instalații de bioxid de sulf lichid

— Instalații de săruri minerale (sulfiți și bisulfiți alcalini, sulfați de aluminiu, de zinc, de fier, de sodiu, etc., cloruri de aluminiu, de fier, de cupru, de bariu, bicromat de sodiu etc.).

— Instalații de acid fosforic și săruri (fosfați și polifosfați alcalini, săruri de fosfatare etc.).

— Instalații de produse sodice (sodă amoniacală, sodă calcinată densă, sodă caustică, bicarbonat de sodiu, silicat de sodiu, ionosil etc.).

— Instalații de pigmenți anorganici (oxizi de fier, pigmenți de zinc, pigmenți pe bază de crom, albastru de fier, albastru ultramarin etc.).

BUCHAREST
INDUSTRIALEXPORT
ROMANIA

2, GABRIEL PERI STREET
Telephone 14.18.50
Telex 114, 214, 215

IPROSIN

Institut de Proiectări pentru Industria Chimică Organică de Sinteză, Medicamente și Fibre Sintetice.

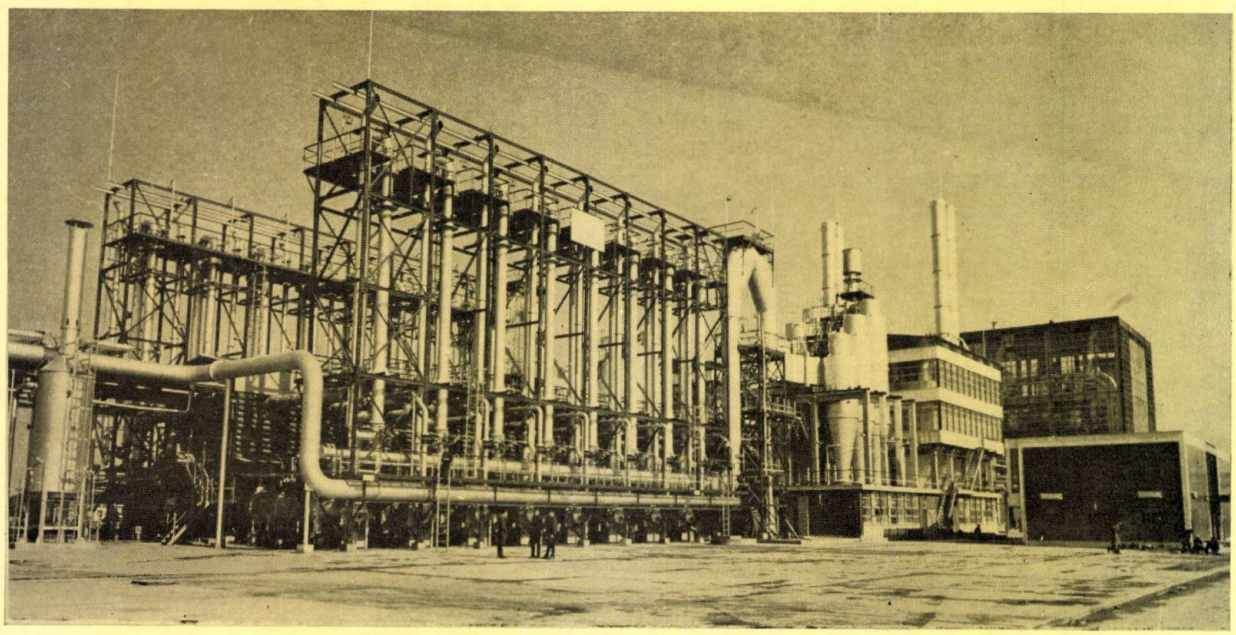
Str. Căderea Bastiliei 56–58

Telefon: 111.800; Telex 131

După 20 de ani de activitate

LUCRĂRI DE PROIECTARE, ASISTEMATIZARE, CONSULTAȚII TEHNICE, ASISTENȚĂ TEHNICĂ PENTRU:

- Fibre sintetice
- Anvelope
- Negru de fum
- Medicamente
- Coloranți
- Plastifianți
- Materiale plastice
- Diferite sinteze organice



IPROSIN oferă pentru străinătate diferite instalații chimice pentru sinteze organice

Prin **INDUSTRIALEXPORT**

BUCUREȘTI

Str. Gabriel Péri nr. 2

Telex: 114, 214, 215

PITESTI

Combinatul Petrochimic

PRODUCE

CLORURA DE CIANURIL

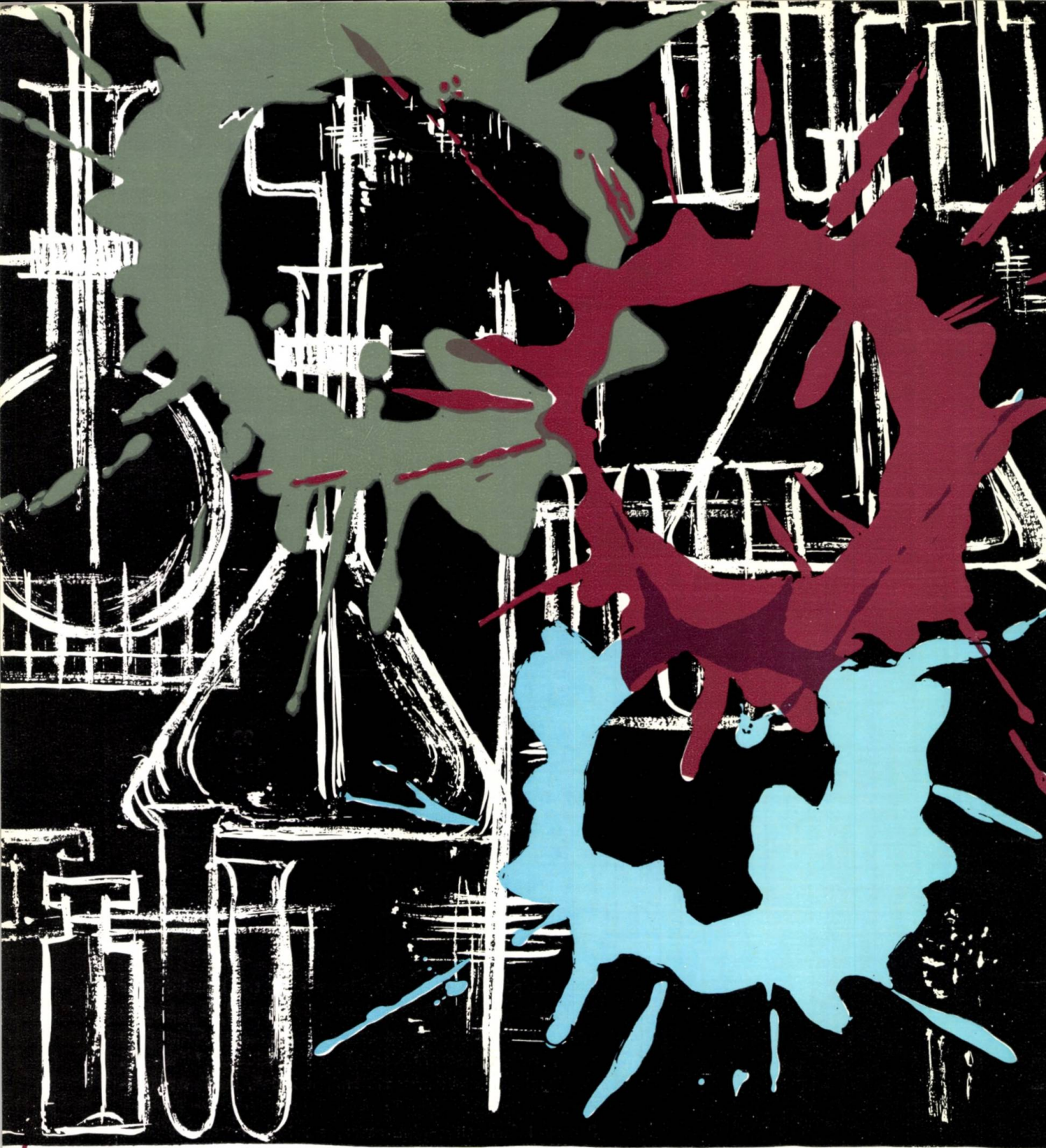
- Puritate, % min. 99,5
- Punct de topire, °C 145
- Reziduu pe sita de 0,1 mm, % max. 5
- Solubilitatea în acetonă (20 g/100 cm^3 la 20°C) totală

Datorită posibilității de înlocuire a celor trei atomi de clor prin substituienți diferiți, clorura de cianuril se utilizează mai cu seamă la fabricarea coloranților (verdele Chlorantin Solid, acil-amino-antrachinone) și ierbicidelor (clorazină, clordiaminotriazină, metoxid aminotriazină, metilmercapto-diaminotriazină).

Pentru informații suplimentare, serviciile noastre tehnice vă stau la dispoziție.

COMBINATUL PETROCHIMIC PITESTI

Șoseaua Giurgiului nr. 127 Județul Argeș
Telefon: 14150 Telex: 18236



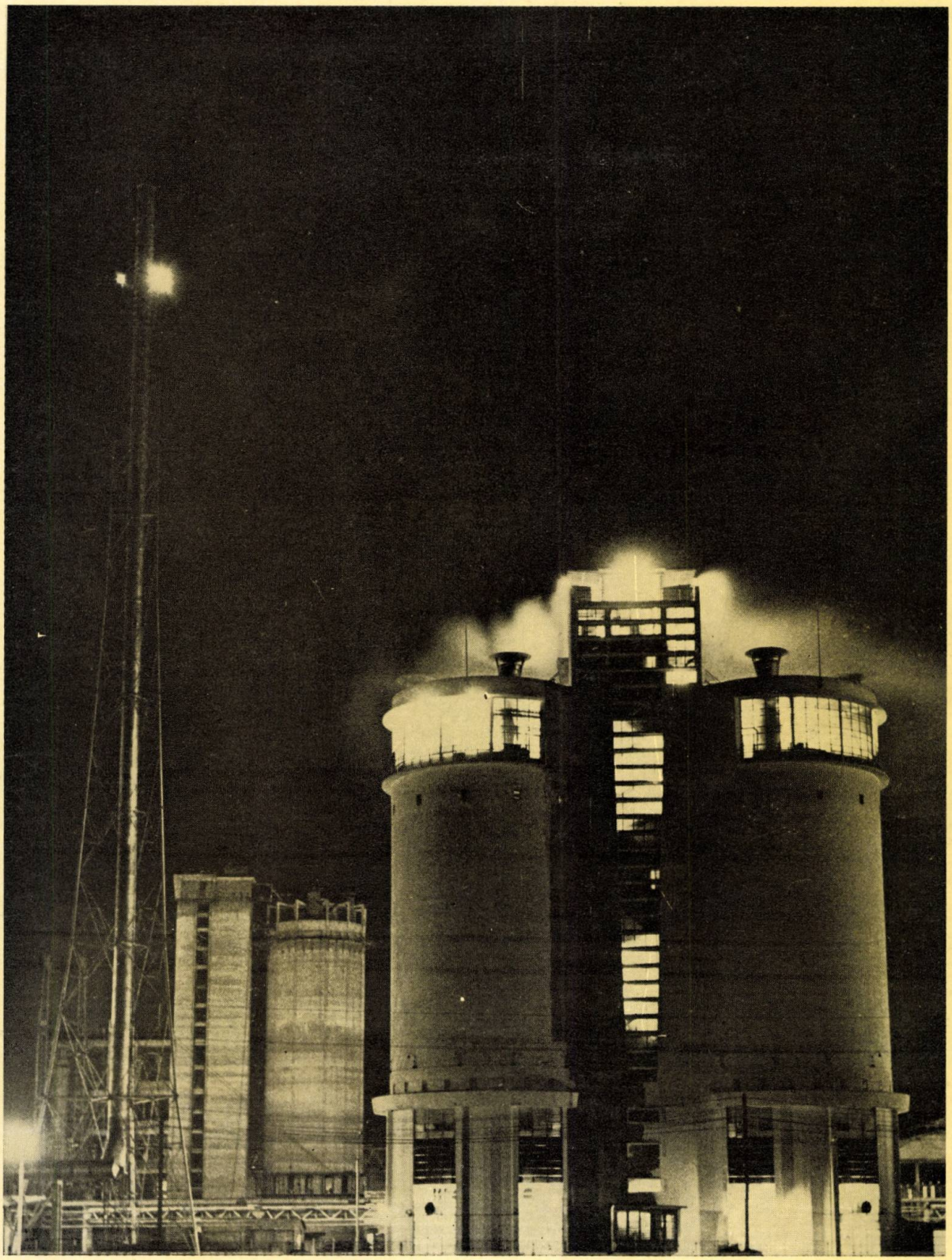
Combinatul Chimic — Rîmnicu-Vîlcea

PRODUCE:

- clor
- acid clorhidric
- sodă caustică
- butanol
- izobutanol
- 2-etil hexanol
- policlorură de vinil
- lindan

COMBINATUL DE INGRĂȘĂMINTE CU AZOT

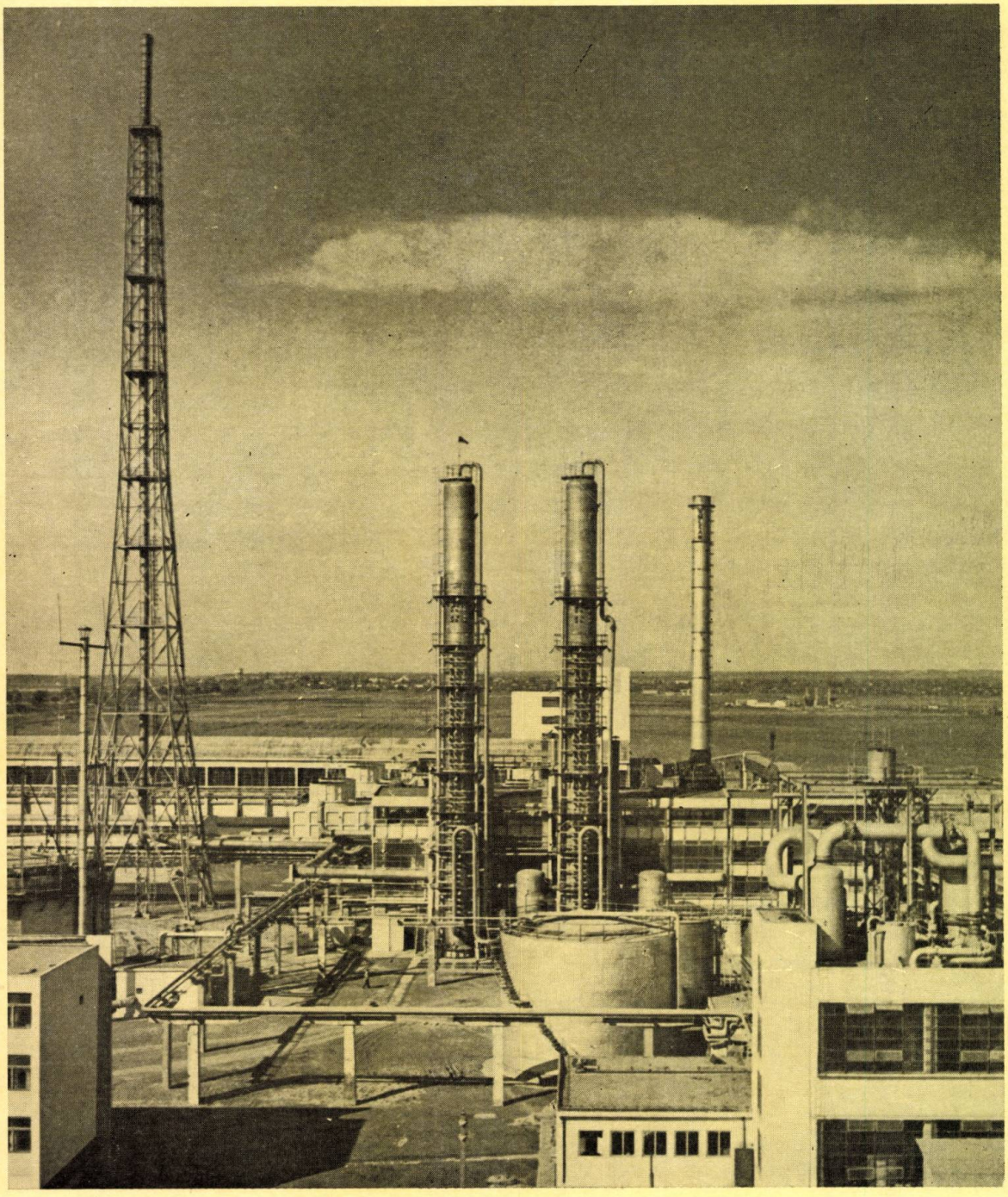
AZOCHIM



PIATRA NEAMȚ

PRODUCE:

AMONIAC COMPRIMAT ● AZOTAT DE AMONIU GRANULAT
UREE TEHNICĂ ● OXIGEN TEHNIC ● AZOT DE PURITATE 99,998%



COMBINATUL DE ÎNGRĂȘAMINTE CHIMICE
TURNU MAGURELE

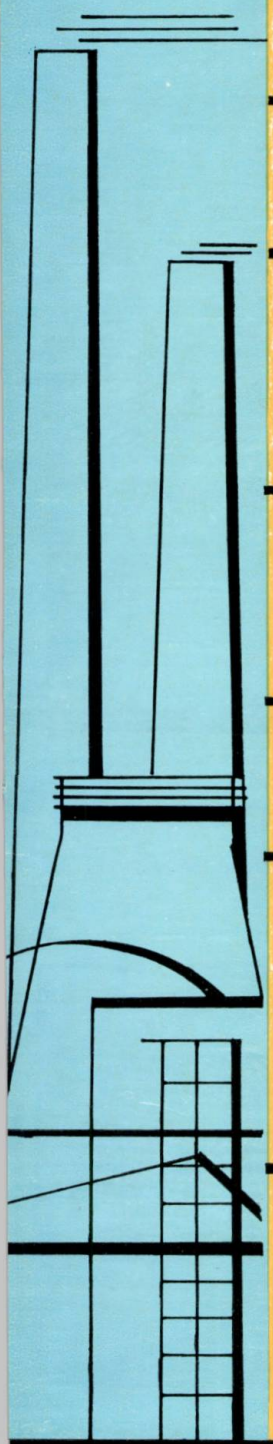
livrează produse de înaltă calitate

- Îngrășăminte complexe granulate tip 16.48.0, 13.26.13 și 23.23.0.
- Uree granulată.
- Azotat de amoniu granulat.
- Fluosilicat de sodiu.
- Acid sulfuric tehnic

UZINELE CARBOSIN COPSA MICA

ARBOSIN

PRODUCE



CARBOMET S: Negru de fum de canale cu particule de dimensiuni mici (300 Å) și suprafață specifică mare, cu lanțuri de structură medie. Conferă compoziției de cauciuc rezistență înaltă la abraziune, la tracțiune, forfecare și răsucire.

CARBODIS 80: Negru de fum de furnal din hidrocarburi lichide. Are dimensiunea particulelor de ordinul a 290 Å și suprafața specifică a acestora mare.

CARBODIS 50: Negru de fum de furnal din hidrocarburi lichide. Are mărimea particulei mare, respectiv o suprafață mică, are însă indicele de structură ridicat.

FURNAL R 300: Negru de fum de furnal din hidrocarburi lichide. Este format din particule elementare de dimensiuni de ordinul 600 Å, cu suprafața specifică relativ mică a particulelor și structura lanțului normală.

METANEX D: Negru de fum de furnal din metan. Este caracterizat printr-un diametru comparativ mare al particulei (1000 Å) și prin inexistența unei structuri de lanț.

Acid oxalic tehnic $H_2O_4C_2 . 2H_2O$. Se livrează sub formă de cristale cu un conținut de 99% acid oxalic.

Acid formic tehnic HOOCH. Se livrează sub formă de soluție cu concentrație de 86%.

Sulfat de sodiu anhidru. Se livrează în stare pulverulentă fină cu un conținut de 97% Na_2SO_4.

Metacrilat de metil. Se livrează în stare lichidă cu un conținut de 95,5% metacrilat de metil, stabilizat cu 0,005% hidrochinonă.

Polimetacrilat de metil (sticlă organică) obținut prin polimerizarea monomerului în bloc.

Produsele noastre se fabrică în instalații moderne cu cele mai pure materii prime și pot satisface cele mai exigente cerințe în aplicarea la sistemul dvs. de vopsire.

UZINA **Policolor** BUCUREȘTI

Bd. Ion Șulea nr. 309, ✧ Sectorul IV. ✧ Telefon 22.02.20. ✧ Telex: 456

PRODUCE:

(după licența STOLL)

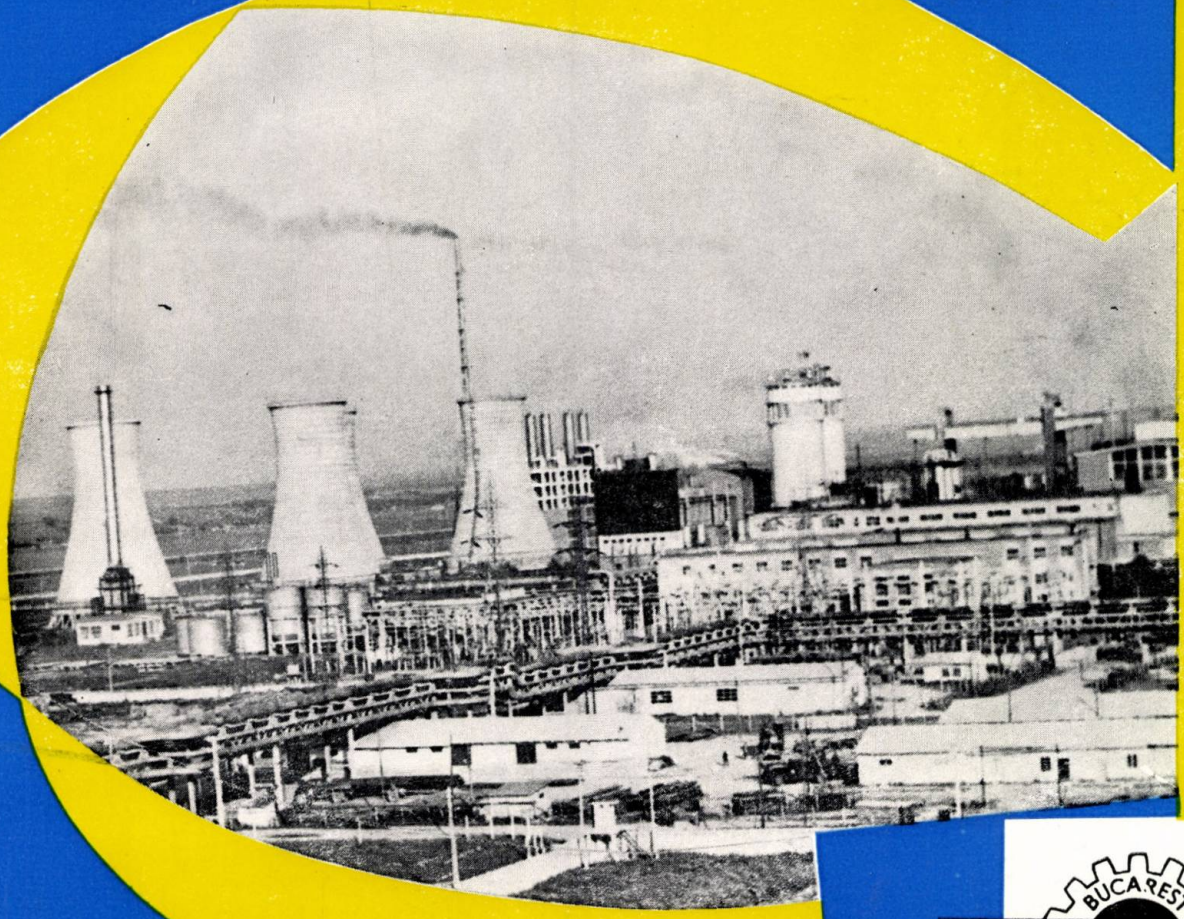
- GRUNDURI SOLUBILE ÎN APĂ, Aplicabile prin procedeul:
— imersie — flow-coating — stropire
- EMAILURI CU USCARE LA CUPTOR
— Pentru acoperirea suprafețelor metalice, autoturisme, electromotoare, aparate de uz casnic, autobuze, autocamioane, autoturisme etc.
- VOPSELE PENTRU CONSTRUCȚII
— Pentru finisarea construcțiilor de zidărie în interior și exterior.
- RĂȘINI POLIESTERICE NESATURATE
— Pentru lacuri de mobilă și pentru prelucrare în industria maselor plastice.

CERNELURI

POLIGRAFICE

(după licența)

LORILLEUX-LEFRANC



INDUSTRIALEXPORT
BUCAREST ROUMANIE

Offre et livre sur demande :

INSTALLATIONS CHIMIQUES COMPLETES

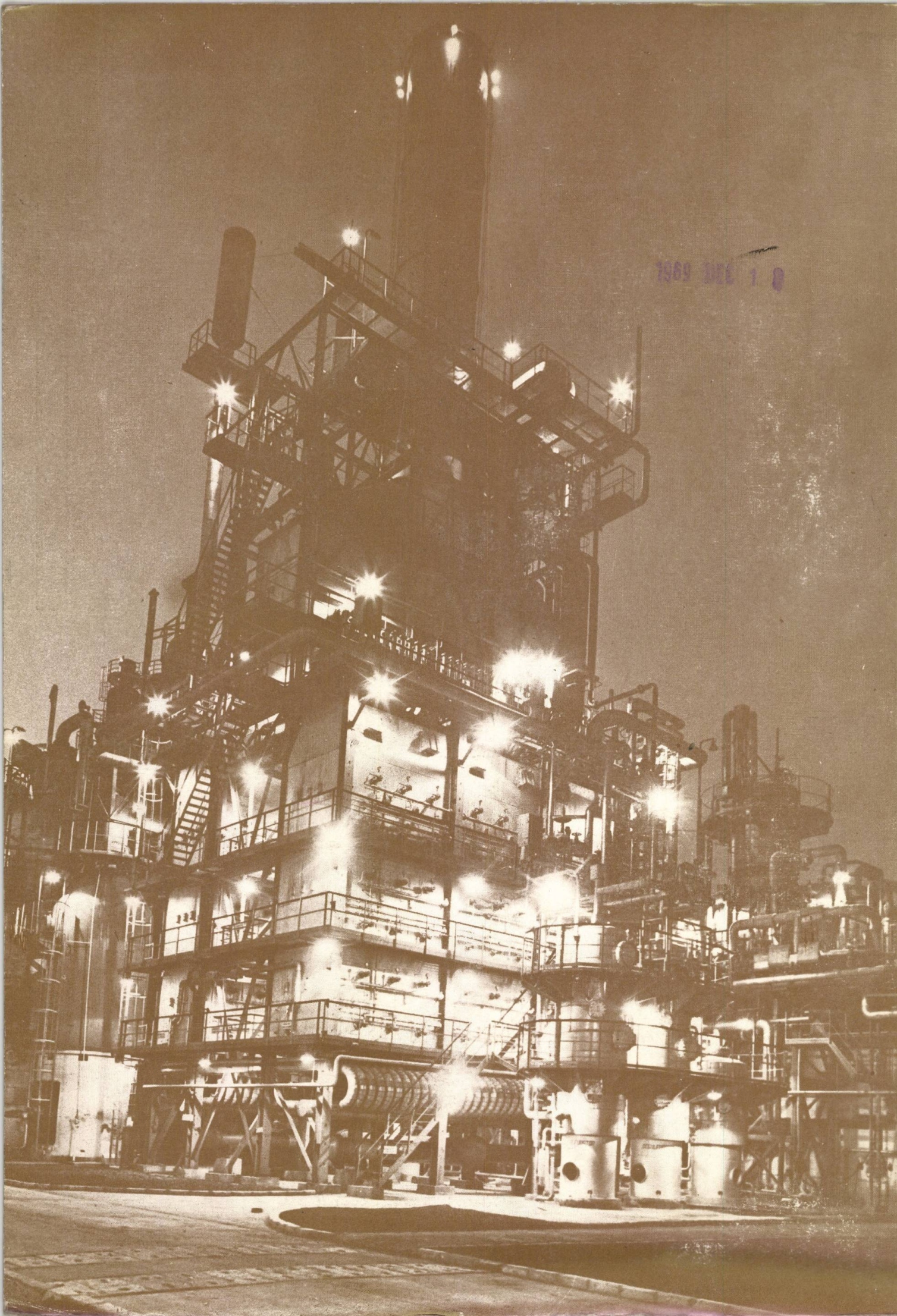
pour l'industrie chimique inorganique et organique et pour la métallurgie non-ferreuse, d'après des procédés originaux on en coopération avec d'autres firmes possédant des licences.

Livraison et services pour

— recherches et études d'implantation ;
— projets et know-how ;
— assistance technique pour montage, mise en service et formation du personnel dans des installations de Roumanie ;
— équipements, outillages et matériels nécessaires à la réalisation et à la mise en service des installations, selon des paramètres garantis.

Notez bien dans votre agenda l'adresse de

INDUSTRIALEXPORT
BUCAREST — ROUMANIE
Tél. 116 ; Télex 214, 2, rue Gabriel Péri
Télégr. INDEXPORT Bucarest



1444
9-04-001

9

SEPTEMBRIE 1969
Vol. 20 p. 521—584
BUCUREȘTI
ROMÂNIA

REVISTA DE CHIMIE

Produsele noastre se fabrică în instalații moderne cu cele mai pure materii prime și pot satisface cele mai exigente cerințe în aplicarea la sistemul dvs. de vopsire.

UZINA **Policolor** BUCUREȘTI

Bd. Ion Șulea nr. 309, ◇ Sectorul IV. ◇ Telefon 22.02.20. ◇ Telex: 456

PRODUCE:

(după licența STOLL)

- GRUNDURI SOLUBILE ÎN APĂ, Aplicabile prin procedeul: — imersie — flow-coating — stropire
- EMAILURI CU USCARE LA CUPTOR
  — Pentru acoperirea suprafețelor metalice, autoturisme, electromotoare, aparate de uz casnic, autobuze, autocamioane, autoturisme etc.
- VOPSELE PENTRU CONSTRUCȚII
  — Pentru finisarea construcțiilor de zidărie în interior și exterior.
- RĂȘINI POLIESTERICE NESATURATE
  — Pentru lacuri de mobilă și pentru prelucrare în industria maselor plastice.

CERNELURI

POLIGRAFICE

(după licența)

LORILLEUX-LEFRANC

E 1446

Nr. 9
SEPTEMBRIE
VOL. 20
1 9 6 9

REVISTA DE CHIMIE

ORGAN AL MINISTERULUI
INDUSTRIEI CHIMICE
ŞI AL CONSILIULUI NAŢIONAL
AL INGINERILOR ŞI TEHNICIENILOR
DIN REPUBLICA SOCIALISTĂ ROMÂNIA

Cuprins

Em. ANGELESCU şi I. PÎRVULESCU	521—524	Dimerizarea selectivă a etenei în α-butenă catalizată de sisteme organometalice
V. IONIŢĂ, N. CALCIU şi GR. POP	525—528	Optimizarea procesului tehnologic de obţinere a anhidridei maleice prin oxidarea catalitică a fracţiunii C_4
O. MAIOR şi M. STANCIU	529—532	Compuşi organomercurici. Sinteza clorurilor de 2-fenoxatiinilmercur şi 2-fenoxatiinil—10,10 — dioxidmercur.
I. MOLDOVAN, M. MAN, V. JURCOVANU şi A. POPESCU	533—537	O nouă metodă de obţinere a tripolifosfatului de sodiu pe linia extracţiei acidului fosforic cu solvenţi organici
I. BARBU, G. REINHORN şi E. CORCIOVEI	539—545	Studiul produselor chimice obţinute la fabricarea cocsului brichete prin procedeul I.C.E.M.
EM. BRATU şi G. I. JINESCU	547—551	Utilizarea vibraţiilor în fluidizare
VITTORIO CARIATI	555—560	Forma adecvată + diametru optim al garniturii = flanşe mai bune
M. LÖBEL, F. ALEXANDRESCU şi N. TĂTARU	561—566	Estimarea costului utilajelor pentru industria chimică
T. D. IONESCU, G. TUDORACHE şi I. RĂDULEŢ	567—569	Recuperarea bioxidului de sulf din gazele reziduale prin schimb ionic
S. SIŞMAN, N. NEDELCU şi D. GRAM	570—573	Masticuri bituminoase rezistente la medii chimice corosive

SCURTE COMUNICĂRI

V. COSMA: *O nouă metodă semimicrogravimetrică pentru dozarea nichelului* p. 537

G. VASILIU şi N. RĂŞEANU: *Chimia Tioxantonei. Sinteze pe bază de 2-formiltioxantonă* p. 545

E. KRAFT: *Analiza fierului (III) cu ajutorul anioniţilor şi EDTA* p. 546

G. NICOLAU, N. BÂRBULESCU, Cr. GREFF şi C. BĂLĂIŢĂ: *Compuşi de incluziune ai tioureei cu spirani oxazolidinici* p. 552

RECENZII
551

CRONICA
573

AM REŢINUT PENTRU DUMNEAVOASTRĂ...
575

DOCUMENTARE
581

COMITETUL DE REDACŢIE
AL REVISTEI DE CHIMIE

Ing. dr. I. Moldovan, redactor responsabil, ing. Edith Beral, prof. dr. docent ing. E. Bratu, membru corespondent al Academiei Republicii Socialiste România, Laureat al Premiului de Stat, conf. ing. A. Constantinescu, ing. F. Cuiban, ing. A. Diaconescu, acad. prof. dr. C. Drăgulescu, ing. D. Goidea, ing. G. Manolescu, acad. prof. dr. docent ing. C. D. Neniţescu, Laureat al Premiului de Stat, prof. dr. docent I. V. Nicolescu, ing. P. Olteanu, ing. B. Roşca, prof. dr. docent ing. G. C. Suciu, membru corespondent al Academiei Republicii Socialiste România, Laureat al Premiului de Stat, ing. I. Velea, prof. dr. docent ing. M. Zapan

Redactor
ing. Nelia Mihăilă

Fotografia de pe copertă reprezintă o vedere parţială de la Combinatul petrochimic — Ploieşti

mai 18

COMBINATUL DE INGRASAMINTE C

AZOT TG.MURES

Str. Gh. Doja. nr. 300

Telefon : 5614—5620

Adresa telegrafică :

AZOMUREŞ

Telex : 035—246

PRODUCE ŞI LIVREAZĂ :

- azotat de amoniu îngrăşământ neaglomerabil cu un conţinut de azot total min 33,5%
- amoniac tehnic
- oxigen tehnic

CONTENTS

EM. ANGELESCU, I. PÎRVULESCU
The selective dimerization of ethene in α-hethene catalysed by organo-metallic systems 521

V. IONIȚĂ, N. CALCIU, GR. POP
The optimizing of the technological process used to obta in the maleic anhydride by the catalytic oxidation of the C_4 fraction 525

O. MAIOR, M. STANCIU
Organomercuric compounds. The synthesis of the chlorides of 2-phenoxatiinylmercury and 2-phenoxatiinyl-10, 10-dioxidemercury 529

I. MOLDOVAN, M. MAN, V. JURCOVAN, A. POPESCU
A new method of obtaining sodium tripolyphosphate by extracting phosphoric acid with organic solvents..... 533

I. BARBU, G. REINHORN, E. CORCIOVEI
Studying the chemical products obtained from manufacturing the briquette coke by the ICEM process 539

EM. BRATU, G. I. JINESCU
The use of vibrations in fluidization 547

VITTORIO CARIATI
Adequate form + optimum diameter of the gaskett = better flanges 555

M. LÖBEL, F. ALEXANDRESCU, N. TĂTARU
Estimating the costs of chemical industry equipment 561

T. D. IONESCU, G. TUDORACHE, I. RĂDULEȚ
The recovery of sulphur dioxide from residual gases by ionic exchange.. 567

S. SIȘMAN, N. NEDELCU D. GRAM
Bituminous putties resistant to corrosive chemical media 570

BRIEF REPORTS

V. COSMA
A new semi-microgravimetric method for nickel determination 999

G. VASILIU, N. RĂȘEANU
The thioxanthone chemistry synthesis based on 2-phenyl-thioxanthone 545

E. KRAFT
The iron analysis (III) by means of anionites and EDTA 546

G. NICOLAU, N. BĂRBULESCU, Cr. GREFF, C. BĂLĂIȚĂ
Thiourea inclusion compounds with oxazolidinic spiranes 552

Em. Anghelescu, I. Pîrvulescu: **The selective dimerization of ethene in α-hethene catalysed by organo-metallic systems**

The activity of some complex catalytic organo-metallic systems of the $Al(C_2H_5)_3 - Ti(OC_4H_9)$ type in the selective dimerization reaction of ethene to α-buthene is described. The variations of the activity and selectivity of catalysts as a function of the molar interaction ratio of the catalytic components $Al(C_2H_5)_3/Ti(OC_4H_9)_4$ are studied in the case of the utilization of some catalysts prepared with different concentrations of $Ti(OC_4H_9)_4$ or $Al(C_2H_5)_3$.
The catalytic properties of the reaction temperature and the total concentration of catalytic mixture used were also studied.
From the experimental results some conclusions are drawn concerning the nature of the active catalytic formations, the optimum molar composition from the catalytic viewpoint and the action of the catalysts in the studied process.

Rev. Chim. **20**, 1969, nr. 9, p. 521
D.C. 542.973:547.313.2:542.952.6

V. Ioniță, N. Calciu, Gr. Pop: **The optimizing of the technological process used to obtain the maleic anhydride by the catalytic oxidation of the C_4 fraction**

On the basis of a programme of experiments involving the variation of the analysed parameters within the admissible limits of the process, it has been possible to obtain the mathematical description of the catalytic oxidation process in vapour stage, of C_4 to maleic anhydride in a model form. This model allowed to calculate the values of the efficiency criterion in the experimental points and to choose the point associated with minimum total costs.

Rev. Chim. **20**, 1969, nr. 9, p. 525
D.C. 547.462.3-312:65.012.122

I. Moldovan, M. Man, V. Jurcovan, A. Popescu: **A new method of obtaining sodium tripolyphosphate by extracting phosphoric acid with organic solvents**

The methods now in use for the fabrication of sodium tripolyphosphate are briefly reviewed and their respective peculiarities are emphasized. The optimum conditions and the results obtained by the new method which involves the moist purification of phosphoric acid by extraction with buthanol followed by the direct obtention in solid form of the mono- and disodic phosphate mixture which by calcination passes to tripolyphosphate, are then pointed out.

Rev. Chim. **20**, 1969, nr. 9, p. 533
D.C. 661.635.231

I. Barbu, G. Reinhorn, E. Corciovei: **Studying the chemical products obtained from manufacturing the briquette coke by the ICEM oprocess**

The paper presents the results obtained by studying the yields and characteristics of chemical products obtained from manufacturing the briquette coke out of noncokefiable coal by the ICEM process.
The researches have been carried out by cokefying the briquettes manufactured in the pilot station following the basic recipe of the ICEM process and using coke plant pitch and bitumen as binders.
The chemical products obtained from the cokefying of such briquettes have been found to be identical with those obtained by the classical cokefying of cokefiable bituminous coal, the yields and characteristics of the different components obtained being of the same magnitude order.
However, owing to the presence of the binder in the cokefied briquettes, the tar forms in a quantity by 30–50% higher.

Rev. Chim. **20**, 1969, nr. 9, p. 539
D.C. 662.749.2

Em. Bratu, G. I. Jinescu: **The use of vibrations in fluidization**

The effect of vertical vibrations on the dynamic state of the fixed layer of solid particles and on the gas fluidized layer is described.
The evolution of the fluidization phenomenon under vibration conditions is markedly influenced, the incipient fluidization of the layer taking place at much lower gas debits.
The experimental determinations made by the authors revealed the dependence of the minimum fluidization speed on vibration parameters and the characteristics of solid particles.
A dependence relation between the values of the minimum fluidization speed under vibrationconditions and the vibrating acceleration has been obtained on the basis of the experimental results,

Rev. Chim. **20**, 1969, nr. 9, p. 547
D.C. 66.096.5:534.232

СОДЕРЖАНИЕ

ЕМ. АНГЕЛЕСКУ, И. ПЫРВУЛЕСКУ
Селективная димеризация этена в α бутене, катализированного в органо-металлической системе 521

В. ИОНИЦЭ, Н. КАЛЧИУ, ГР. ПОП
Оптимизация технологического процесса по получению малеинового ангидрида путем каталитического окисления фракции C_4 525

О. МАЙОР И М. СТАНЧУ
Органортутные соединения. Синтез хлорид 2-фениксатиинилртути и 2-феноксатиинил-10, 10 диоксидртути 529

И. МОЛДОВАН, М. МАН, В. ЖУРКОВАН, А. ПОПЕСКУ
Новый метод получения триполифосфата натрия по линии экстракции фосфорной кислоты органическими растворителями .. 533

И. БАРБУ, Г. РАЙНХОРН, Е. КОРЧОВЕЙ
Изучение химических продуктов получаемых при производстве брикетов кокса способом ИЧЕМ 539

ЕМ. БРАТУ, И. ЖИНЕСКУ
Применение вибрации при флюидизировании 547

ВИТТОРИО КАРИАТИ
Соответствующая форма + оптимальный диаметр прокладки лучшие фланцы 555

М. ЛОБЕЛ, Ф. АЛЕКСАНДРЕСКУ, Н. ТЭТАРУ
Оценка стоимости оборудования для химической промышленности 561

Т. Д. ИОНЕСКУ, Г. ТУДОРАКЕ, И. РЭДУЛЕЦ
Рекуперация двуокиси серы из остаточных газов по способу ионного обмена 567

С. ШИШМАН, Н. НЕДЕЛКУ, Д. ГРАМ
Битумные мастики устоичивые к коррозийной химической среде 570

КРАТКИЕ СООБЩЕНИЯ

В. КОСМА
Новый полумикрогравиметрический метод для дозирования никеля. 537

Г. ВАСИЛИУ, Н. РЭШАНУ
Химия Тиоксантона. Синтезы на основе 2-фенилтиоксантона 545

Е. КРАФТ
Анализ железа (III) при помощи анионитов и ЕДТА. 546

Г. НИКОЛАУ, Н. БЭРБУЛЕСКУ, Кр. ГРЕФФ, К. БЭЛЭИЦЭ
Включенные составные тиомочевины в оксазолидиновых спиранах 552

Е. Ангелеску, Н. Пырвулеску: **Селективная димеризания этена в α — бутене катализированного в органо-металлической системе**

В работе изучается действие ряда каталитических комплексных органо-металлических систем типа AI $(C_2H_5)_3$ — $Ti(OC_4H_9)_4$ в реакции селективной димеризации этена в α-бутен. Изучаются изменения действия и селективности катализаторов в зависимости от молярного отношения взаимодействия каталитических компонентов AI $(C_2H_5)_3$ — $Ti(OC_4H_9)_4$ при использовании ряда катализаторов приготовленных с различными концентрациями $Ti(OC_4H_9)_4$ или AI $C_2H_5)_3$. Изучаются каталитические свойства указанных комплексных систем в зависимости от температуры реакции и общей концентрации применяемой каталитической смеси. Из опытных результатов выводят заключения относительно натуры каталитически активных формации, оптимального молярного состава с каталитической точки зрения и по роду действия катализатора в изучаемом процессе.

Rev. Chim. **20**, 1969, nr. 9, p. 521
Д.К. 542.973:547.313.2:542.952.6

В. Ионицэ, Н. Калчиу, Гр. Поп: **Оптимизация технологического процесса по получению малеинового ангидрида путем каталитического окисления фракции C_4.**

На основании экспериментальной программы которая обхватывала изменения обследовательных параметров в допускаемых пределах способа работы, получили математическое описание каталитического окислительного процесса в паровой фазе, углеводородов C_4 малеинового ангидрида в форме модели. На основании этой модели произвели расчет величин по критериям эффективности в экспериентированных пунктах и выбрали пункт снижающий общие расходы.

Rev. Chim. **20**, 1969, nr. 9, 0. 525
Д.К. 547.462.3-312:65.012.122

И. Молдован, М. Ман, В. Журкован, А. Попеску: **Новый метод получеия триполифосфата натрия по линии экстрагирования фосфорной кислоты органическими растворителями.**

Проводится краткое обозрение существующих методов производства триполифосфата натрия выявляя специфику каждого из них. Далее указываются оптимальные условия и результаты полученные по новэму методу которым достигается очистка фосфорной кислоты влажным путём при экстракции п-бутанолом, за которой следует непосредственное получение моно и динатриевой фосфатной смеси в твердом виде, которая переходит после кальцинирования в триполифосфат.

Rev. Chim. **20**, 1969, nr. 9, p. 533
Д.К. 661.635.231

И. Барбу, Г. Райнхорн, Е. Корчовей; **Изучение химических продуктов получаемых при производстве брикетов кокса способом ИЧЕМ.**

В работе приводятся результаты полученные путем изучения выходов и характеристик химических продуктов получаемых при производстве брикетов кокса из некоксующегося угля способом ИЧЕМ. Исследования проводились путем коксования брикетов произведенных на научно-испытательной станции по основному рецепту способа ИЧЕМ, применяя в качестве связующего вещества коксовальную смолу и битум. Овладение и характеристика химических продуктов получаемых при коксовании этих брикет, указывает что химические продукты идентичны продуктам получаемым классическим коксованием каменного коксующегося угля, а выходы и характеристика различных получаемых составных обладают таким же разрядом величины. Благодаря наличию связующего вещества, в коксифицированных брикетах образуется на 30—50% большее количество гудрона.

Rev. Chim. **20**, 1969, nr. 9, p. 539
Д.К. 662.749.2

Эм. Брату, И. Жинеску: **Применение вибрации прв флюидизации.**

В работе приводят сравнительно эффект вертикальных вибрации на динамическое состояние фиксированного слоя твердых частиц и на слой флюидизированный газами. Эволюция явлеиия флюидизации в вибрирующих условиях чувствительно изменяется, начальная флюидизация слоя происходит при меньших дебитах газа. Опытные определения в этом смысле выявляют зависимость минимальной скорости флюидизации в вибрирующих условиях от параметров вибрации и от характеристик твердых частиц. В работе получают отношение зависимости между величиной минимальной скорости флюидизации в вибрирующих условиях и вибрационным ускорением на основании опытных результатов.

Rev. Chim. **20**, 1969, nr. 9, p. 547
Д.К. 66.096.5:534.232

INHALT

EM. ANGELESCU, I. PÎRVULESCU:

Die selektive Dimerisation des Ethenes in katalytische α-Buthene durch organo-metallische Systeme 521

V. IONIȚĂ, N. CALCIU, GR. POP

Optimalgestaltung des technologischen Herstellungsprozesses des Maleinsäureanhydrids durch katalytische Oxydation der C_4-Fraktion 525

O. MAIOR, M. STANCIU

Organische Quecksilberverbindungen. Synthese der Quecksilberphenoxathyinil-2-Chloride und des 2-Phenoxathyinil-10,10-Quecksilberbioxyds 529

I. MOLDOVAN, M. MAN, V. JURCOVAN, A. POPESCU

Ein neues Verfahren zur Gewinnung des Natriumtripolyphosphats im Zuge der Extraktion der Phosphorsäure mit organischen Lösungsmitteln 533

I. BARBU, G. REINHORN, E. CORCIOVEI

Untersuchung der, bei der Herstellung des Brikettkokses nach dem ICEM-Verfahren anfallenden chemischen Erzeugnisse 539

EM. BRATU, G. I. JINESCU

Anwendung der Schwingungen in der Wirbelschicht 547

VITTORIO CARIATI

Entsprechende Form + Optimaldurchmesser der Dichtung — bessere Flanchen 555

M. LÖBEL, F. ALEXANDRESCU, N. TĂTARU

Die Preisbewertung der Anlagen in der Chemieindustrie 561

T. D. IONESCU, G. TUDORACHE, I. RĂDULEȚ

Die Rückgewinnung des Natriumdioxyds in Abgasen durch Ionenaustausch 567

S. SIȘMAN, N. NEDELCU, D. GRAM

Gegenüber chemischen Korrosionsmedien widerstandsfähige bituminöse Mastix 570

KURZREFERATE

V. COSMA

Ein neues halbmikrogravimetrisches Verfahren zur Bestimmung des Nickels .. 537

G. VASILIU, N. RĂȘEANU

Chemie des Thioxantols. Synthese auf Grund von 2-Phenyl-Thioxantols .. 545

E. KRAFT

Analyse des Eisens (III) mit Hilfe von Anioniten und EDTA 546

G. NICOLAU, N. BĂRBULESCU, Cr. GREFF, C. BĂLĂIȚĂ

Spiranisch oxasolydinische Inklusionsverbindungen des Thio-Harnstoffs 552

Em. Angelescu, I. Pîrvulescu: **Die selektive Dimerisation des Ethens in katalytische α-Buthene durch organo-metallische Systeme**

Die Verfasser untersuchen die Wirkungsweise einiger organo-metallischen katalytischen Komplexsysteme vom Typ $Al(C_2H_5)_3 - Ti(OC_4H_9)_4$ in der Reaktion der selektiven Dimerisation des Ethens zu α-Buthene. Es werden die Veränderungen der Wirkung und der Katalysatorenselektivität entsprechend dem Molarverhältnis und der Wechselwirkung der katalytischen Komponenten $Al(C_2H_5)_3/Ti(OC_4H_9)_4$ im Falle der Anwendung von Katalysatoren mit unterschiedlicher Konzentration an $Ti(OC_4H_9)_5$ oder $Al(C_2H_5)_3$ untersucht.
Ferner, werden die katalytischen Eigenschaften der obenerwähnten komplexen Systeme im Verhältnis zur Reaktionstemperatur und der gesamten Konzentration der verwendeten katalytischen Mischung, erforscht. Aus den Experimentalergebnissen werden Schlussfolgerungen über die Art der aktiven katalytischen Formationen, über die optimalen Molarzusammensetzung vom katalytischen Standpunkt aus und über die Wirkungsweise der Katalysatoren im untersuchten Prozess gezogen.

Rev. Chim. **20**, 1969, nr. 9, p. 521

D.K. 542.973 : 547.313.2 : 542.952.6

V. Ioniță, N. Calciu, Gr. Pop: **Optimalgestaltung des technologischen Herstellungsprozesses des Maleinsäureanhydrids durch katalytische Oxydation der C_4-Fraktion**

Auf Grund eines Versuchsprogramms, das die Variation der analysierten Parameter innerhalb der zulässigen Grenzen des Prozesses umfasste, wurde die mathematische Darstellung des Prozesses der katalytischen Oxydation der C_4 — Kohlenwasserstoffe beim Maleinsäureanhydrid in der Dampfphase in Form eines Modells erzielt.
An Hand dieses Modells wurden die Werte des Wirkungskriteriums an den experimentierten Punkten berechnet und der Optimalpunkt für die Senkung der Gesamtkosten bestimmt.

Rev. Chim. **20**, 1969, nr. 9, p. 525

D.K. 547.462.3-312 : 65.012.122

I. Moldovan, M. Man, V. Jurcovan, A. Popescu: **Ein neues Verfahren zur Gewinnung des Natriumtripolyphosphats im Zuge der Extraktion der Phosphorsäure mit organischen Lösungsmitteln**

Es werden kurz die bestehenden Verfahren für das Gewinnen des Natriumtripolyphosphats angeführt und das Wesen jedes einzelne Verfahrens hervorgehoben.
Ferner werden die Optimalbedingungen und die im neuen Verfahren erzielten Ergebnisse beschrieben, wodurch die Phosphorsäure im Nassverfahren durch die Extraktion mit n-Butanol gereinigt wird.
Im Anschluss wird unmittelbar Mono- und Dinatriumphosphatgemisch in fester Form erzielt, das durch Kalzinieren im Tripolyphosphat umgewandelt wird.

Rev. Chim. **20**, 1969, nr. 9, p. 533

D.K. 661.635.231

I. Barbu, G. Reinhorn, E. Corciovei: **Untersuchung der, bei der Herstellung des Brikettkokses nach dem ICEM-Verfahren anfallenden chemischen Erzeugnisse**

Die Verfasser geben einen Überblick über die Untersuchungsergebnisse in bezug auf die Ausbeute und die Eigenschaften der chemischen Erzeugnisse, die bei der Herstellung des Brikettkokses nach dem ICEM-Verfahren anfallen.
Die Untersuchungen betrafen die Verkokung des, in einer Versuchsanlage, nach dem im Institut für metallurgische Forschungen entwickelten Verfahren hergestellten Kokses. Als Bindemittel wurden Kokereipech und Bitumen verwendet.
Die Gewinnung und Kennzeichnung der, bei der Verkokung dieser Briketts anfallenden Erzeugnisse bestätigte das Vorhandensein gleichartiger chemischer Erzeugnisse, wie bei der herkömmlichen Verkokung der verkokbaren Steinkohle, wobei die Ausbeute und die Eigenschaften der verschiedenen erzielten Bestandteile die gleiche Grössenordnung aufweisen. Infolge des Bindemittels in den verkokten Briketts bildet sich eine 30 bis 40%-ig grössere Teermenge.

Rev. Chim. **20**, 1969, nr. 9, p. 539

D.K. 662.749.2

Em. Bratu, G. I. Jinescu: **Anwendung der Schwingungen in der Wirbelschicht**

Die Verfasser stellen einen Vergleich der Wirkung der Vertikalschwingungen auf den dynamischen Zustand der starren Schicht fester Partikel und auf die Gaswirbelschicht auf.
Der Verlauf der Wirbelschichtbildung ist unter der Einwirkung der Schwingungen wesentlich beeinflusst und die Wirbelbewegung der Schicht setzt bereits bei einer kleineren Gasdurchflussmenge ein.
Durch die von den Verfassern durchgeführten Experimentalbestimmungen ist eine Abhängigkeit der minimalen Wirbelschichtgeschwindigkeit, unter Schwingungseinwirkungen, zu den Parametern der Schwingung und den Eigenschaften der Festpartikel ersichtlich.
Auf Grund der Experimentalergebnissen wird eine Abhängigkeitsrelation zwischen den Werten der minimalen Wirbelschichtbewegung unter Schwingungseinwirkung und der Schwingungsbeschleunigung aufgestellt.

Rev. Chim. **20**, 1969, nr. 9, p. 547

D.K. 66-096.5 : 534.232

SOMMAIRE

EM. ANGELESCU, I. PÎRVULESCU

La dimérisation sélective de l'éthène en α-butène catalysée par des systèmes organo-métalliques 521

V. IONIȚĂ, N. CALCIU, GR. POP

L'optimisation du processus technologique utilisé pour obtenir l'anhydride maléique par oxydation catalytique de la fraction C_4 525

O. MAIOR, M. STANCIU

Composés organomercuriques. La synthèse des chlorures de 2-phénoxatiinylmercure et 2-phénoxatiinil-10,10-dioxyde-mercure 529

I. MOLDOVAN, M. MAN, V. JURCOVAN, A. POPESCU

Une nouvelle méthode pour obtenir le tripolyphosphate de sodium per extraction de l'acide phosphorique aux solvants organiques 533

I. BARBU, G. REINHORN, E. CORCIOVEI

L'étude des produits chimiques obtenus à la fabrication du coke en briquettes par le procédé ICEM 539

EM. BRATU, G. I. JINESCU

L'emploi des vibrations dans la fluidisation 547

VITTORIO CARIATI

Forme adéquate + diamètre optimum de la garniture = meilleures brides 555

M. LÖBEL, F. ALEXANDRESCU, N. TĂTARU

L'estimation du coût des outillages pour l'industrie chimique 561

T. D. IONESCU, G. TUDORACHE, I. RĂDULEȚ

La récupération du bioxyde de soufre des gaz résiduels par échange ionique 567

S. SIȘMAN, N. NEDELCU, D. GRAM

Mastics bitumineux résistants aux milieux chimiques corrosifs 570

BRÈVES COMMUNICATIONS

V. COSMA

Une nouvelle méthode semi-microgravimétrique pour le dosage du nickel 537

G. VASILIU, N. RĂȘEANU

La chimie de la thioxanthone. Synthèses à base de 2-phénylxanthone 545

E. KRAFT

L'analyse du fer (III) à l'aide des anionites et de l'EDTA 546

G. NICOLAU, N. BÂRBULESCU, Cr. GREFF, C. BĂLĂIȚĂ

Composés d'inclusion de la thiourée avec des spiranes oxazolidiniques 552

Em. Angelescu, I. Pîrvulescu: **La dimérisation sélective de l'éthène en α-butène catalysé par des systèmes organo-métalliques**

L'article discute l'activité de certains systèmes catalytiques complexes organo-métalliques du type $Al(C_2H_5)_3 - Ti(OC_4H_9)_4$ dans la réaction de dimérisation sélective de l'éthène à l' α-butène. On y étudie les variations de l'activité et de la sélectivité des catalysateurs en fonction du rapport molaire d'interaction des composants catalytiques $Al(C_2H_5)_3/Ti(Oc_3H_5)_4$ dans le cas de l'utilisation de certains catalyseurs préparés à des concentrations différentes de $Ti(OC_4H_9)_4$ ou de $Al(C_2H_5)_3$).
On étudie les propriétés catalytiques des systèmes complexes mentionnés en relation avec la température de réaction et la concentration totale de mélange catalytique utilisé. Les résultats expérimentaux permettent de tirer des conclusions sur la nature des formations catalytiques actives, sur la composition molaire optimum du point de vue catalytique et sur le mode d'agir des catalyseurs dans le processus étudié.

Rev. Chim. **20**, 1969, nr. 9, p. 521

C.D. 542.973:547.313.2:542.952.6

V. Ioniță, N. Calciu, Gr. Pop: **L'optimisation du processus technologique utilisé pour obtenir l'anhydride maléique par oxydation catalytique de la fraction C_4**

Dans le cadre d'un programme d'expériences qui a compris la variation des paramètres analysés dans les limites admissibles du procédé, on a obtenu la description mathématique du processus d'oxydation catalytique en phase de vapeur, des hydrocarbures C_4 à l'anhydride maléique, sous la forme d'un modèle.
Sur la base de ce modèle on a calculé les valeurs du critérium d'efficacité dans les points expérimentés et on a choisi le point qui correspond à des frais totaux minimes.

Rev. Chim. **20**, 1969, nr. 9, p. 525

C.D. 547.462.3-312:65.012.122

I. Moldovan, M. Man, V. Jurcovan, A. Popescu: **Une nouvelle méthode pour obtenir le tripolyphosphate de sodium par extraction de l'acide phosphorique aux solvants organiques**

On passe en revue les méthodes utilisées actuellement pour la fabrication du tripolyphosphate de sodium, en faisant ressortir les caractéristiques de chacune. On indique ensuite les conditions optimums et les résultats obtenus par la nouvelle méthode qui réalise la purification de l'acide phosphorique par voie humide par extraction à l'n-butanol, suivie de l'obtention directe sous forme solide du mélange de phosphate mono- et disodique, qui, par calcination, passe dans le tripolyphosphate.

Rev. Chim. **20**, 1969, nr. 9, p. 533

C.D. 661.635.231

I. Barbu, G. Reinhorn, E. Corciovei: **L'étude des produits chimiques obtenus à la fabrication du coke en briquettes par le procédé ICEM**

L'article présente les résultats obtenus par l'étude des rendements et des caractéristiques des produits chimiques obtenus à la fabrication du coke en briquettes à partir de charbons non-cokéfiables, par le procédé ICEM.
Les recherches ont été effectuées par la cokéfaction des briquettes fabriquées dans la station pilote sur le réseau de base du procédé ICEM, en utilisant comme liant l'houille de cokerie et le bitume.
Les produits chimiques obtenus lors de la cokéfaction de ces briquettes présentent des caractéristiques identiques à ceux obtenus par la cokéfaction classique des huiles cokéfiables, les rendements et les caractéristiques des différents composants obtenus étant du même ordre de grandeur. En raison de la présence du liant dans les briquettes cokéfiées, la quantité de goudron formée est de 30—50% supérieure.

Rev. Chim. **20**, 1969, nr. 9, p. 539

C.D. 662.749.2

Em. Bratu, G. I. Jinescu: **L'emploi des vibrations dans la fluidisation**

L'article présente de façon comparative l'effet des vibrations verticales sur l'état dynamique de la couche fixe de particules solides et sur la couche fluidisée à gaz.
L'évolution du phénomène de fluidisation dans des conditions de vibration est sensiblement influencée, le début de fluidisation de la couche ayant lieu à des débits de gaz beaucoup plus faibles.
Les déterminations expérimentales effectuées par les auteurs mettent en évidence la manière dont la vitesse de fluidisation minimum dépend des paramètres de la vibration et des caractéristiques des particules solides. Sur la base des résultats expérimentaux, on obtient la relation, de dépendance entre les valeurs de la vitesse minimum de fluidisation dans des conditions de vibration et l'accélération vibratoire.

Rev. Chim. **20**, 1969, nr. 9, p. 547

C.D. 66.096.5:534.232

Em. Angelescu și Ioana Pîrvulescu

MŰSZAKI KÖNYVTÁR

DIMERIZAREA SELECTIVĂ A ETENEI ÎN α-BUTENĂ CATALIZATĂ DE SISTEME ORGANOMETALICE

Procesul de dimerizare catalitică selectivă a α-alchenelor constituie o direcție relativ recentă în sinteza petrochimică industrială. În ultimul timp, acestui proces i s-a acordat un interes deosebit datorită faptului că dă posibilitatea de a obține α-alchene cu C_4 și C_5, care prin procese ulterioare de dehidrogenare oxidativă sau de dehidrocracare pot forma butadienă și izoprenă și ca sursă de obținere a α-alchenelor cu catenă mai mare de 10 atomi de carbon necesare în sinteza alcoolilor superiori și a detergenților biodegradabili.

În mod deosebit, obținerea α-alchenelor cu C_4 și C_5 prin dimerizarea etenei sau prin codimerizarea selectivă a etenei și propenei poate modifica în mare măsură nu numai tehnologiile de obținere a butadienei și izoprenului, dar în același timp și dinamica producției acestor monomeri. În mod asemănător dimerizarea propenei cu formarea 2-metilpentenei-1, care prin procese de cracare poate forma izopren, va impune revizuirea, din punct de vedere economic, a actualelor procese de fabricare a izoprenului.

Numărul mare de lucrări care se ocupă de dimerizarea etenei și a propenei menționează folosirea în acest proces a trei tipuri generale de catalizatori:

— catalizatori metalici sau oxizi metalici pe suport, ca, de exemplu, litiu sau potasiu dispersat în hidrocarburi [1] sau cobalt depus pe cărbune [2, 3];

— catalizatori de tip combinații organo-aluminice [4—7];

— catalizatori complecși organometalici, formați prin interacțiunea compușilor alchilaluminici cu derivați ai metalelor tranziționale [8—13].

O clasă specială de catalizatori folosiți în dimerizarea propenei, care prezintă însă o selectivitate redusă în ceea ce privește procesul de dimerizare, sînt catalizatorii acizi, ca H_2SO_4, H_3PO_4 etc. [14—15].

Studiile de dimerizare a etenei, a propenei sau a altor α-olefine, în prezența catalizatorilor, eterogeni de tip metal sau oxid metalic pe suport nu au dus pînă în prezent la rezultate satisfăcătoare, datorită activității și mai ales selectivității reduse a acestora, chiar în cazul unor mari presiuni de regim.

O selectivitate mai bună o prezintă catalizatorii de tip alchil-aluminiu, individuali sau în amestec cu baze Lewis, cu toate că tehnologiile propuse prevăd dirijarea procesului de dimerizare la presiuni medii sau mari.

Cel mai mare interes îl prezintă deocamdată catalizatorii complecși organometalici, solubili, care au selectivități ridicate și care oferă totodată posibilitatea adoptării unor procedee continue și ciclice la presiuni normale. Aceste avantaje care afectează economicitatea proceselor de dimerizare au determinat și orientarea majorității cercetărilor din acest domeniu spre studiul activității și selectivității proceselor de dimerizare catalizate de aceste tipuri de catalizatori.

Pe aceeași direcție se încadrează și unele cercetări recente care menționează proprietățile catalitice deosebite în reacția de dimerizare a compușilor de tip π-metalic, ca, de exemplu, a compușilor de π-alil-nichel [17—20].

Majoritatea lucrărilor studiază îndeosebi condițiile de reacție optime, urmărind totodată și obținerea unor catalizatori cu activități și selectivități maxime. Există puține informații asupra structurii chimice și a caracterului energetic al acestor catalizatori care le determină în ultimă instanță activitatea. Un număr și mai redus de cercetări sînt cele ce caută să stabilească corelații între activitatea catalizatorilor și proprietățile lor fizico-structurale.

Într-o serie de lucrări efectuate în cadrul catedrei de chimie tehnologică a Universității București [21—24] referitoare la polimerizarea stereoregulată a acetilenei sau 1,5—hexadienei, s-a arătat că există corelații între activitatea catalizatorilor organo-metalici și proprietățile lor fizicostructurale, care pot exprima starea energetică și structurală a acestora.

În această lucrare autorii au extins aceste cercetări și asupra altor procese în afara celui de stereopolimerizare.

În acest scop s-a studiat activitatea unor catalizatori complecși organometalici solubili de tip $Al(C_2H_5)_3$ — $Ti(OC_4H_9)_4$ în procesul de dimerizare a etenei. S-au stabilit raportul molar optim de interacțiune al componentelor catalitice, influența temperaturii, a concentrației totale de catalizator și a excesului de trietilaluminiu asupra activității și selectivității catalizatorului. Aceste rezultate experimentale referitoare la proprietățile catalitice generale ale sistemelor complexe studiate au fost corelate într-o altă lucrare [25] cu unele proprietăți fizico-structurale ale catalizatorilor; pe baza acestor corelații se pot aduce contribuții referitoare la compoziția și natura chimică a fazelor active, la mecanismul general al procesului și se pot stabili unele criterii de apreciere a activității acestor catalizatori.

Metode experimentale

Reacțiile de dimerizare a etenei au fost efectuate într-o instalație de laborator în regim dinamic. Instalația permite atît o dozare exactă a componentelor catalitice, a solventului și a etilenei, cît și realizarea tuturor manipulărilor sub atmosferă de argon purificat și uscat.

Reacțiile au fost efectuate timp de două ore, folosind, în toate cazurile, cantități egale de solvent — toluen—, și anume 100 ml. S-a operat cu rații constante de alimentare a reactorului cu etilena de 6 l/h.

În toate cazurile s-au captat gazele de reacție care s-au măsurat și analizat cromatografic folosind un

aparat tip Willi-Ghide, cu o coloană de 5 m, cu fază staționară dimetilsulfolan pe celit, iar ca eluant hidrogenul.

În reacții s-au folosit următorii reactivi:

— *etilena* comprimată, de proveniență petrochimică (Combinatul Petrochimic-Pitești), purificată la o puritate de 99,8%;

— *trietilaluminiul* de fabricație „Serva" și de puritate 98,5%;

— *tetrabutil-ortotitanatul*, preparat după indicațiile lui Brischoff și Adkins [18], prin tratarea butilatului de sodiu cu $TiCl_4$ în soluție benzenică;

— *toluenul*, provenit de la reformarea benzinelor (Rafinăria Brazi — Ploiești) distilat, rectificat, uscat pe sodiu și menținut în atmosferă inertă de argon.

Rezultate experimentale și discuții

O primă serie de reacții de dimerizare a etenei s-au efectuat la 0°C, folosind cantități egale de catalizator total 2,5 g/100 ml volum de reacție. Catalizatorii au fost însă obținuți la molarități diferite de formare $Al(C_2H_5)_3/Ti(OC_4H_9)_4$, cuprinse între 1 și 10. Rezultatele experimentale sînt redate în figura 1.

Din aceste rezultate experimentale se constată că, pe măsură ce se micșorează concentrația compusului tranzițional care participă la formarea catalizatorului, adică o dată cu creșterea raportului Al/Ti, activitatea catalitică crește, atingînd un maxim pentru concentrațiile de titanat de butil corespunzătoare compoziției molare catalitice Al/Ti = 4.

Spre concentrații mai mari de compus titanic, activitatea scade aproape liniar.

Cercetările experimentale menționate permit unele observații interesante, și anume:

— sistemul catalitic este constituit dintr-un complex ce conține metal tranzițional, deoarece activitatea catalitică este condiționată de variația concentrației compusului titanic.

— O anumită stoichiometrie de formare a sistemului catalitic asigură în mediul reactant o concentrație optimă, maximă, de formațiuni complexe, cu compoziție și structură optimă din punct de vedere catalitic.

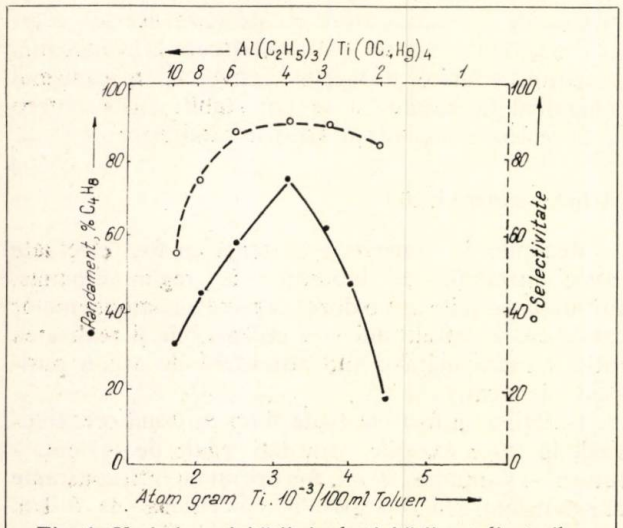


Fig. 1. Variația activității și selectivității catalizatorilor în funcție de concentrația de $Ti(OC_4H_9)_4$.

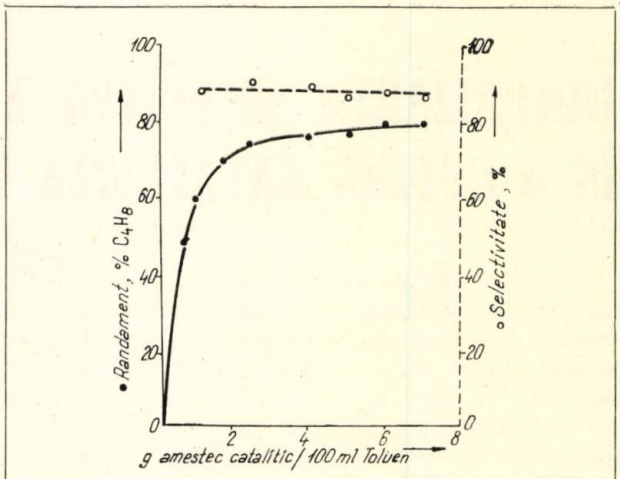


Fig. 2. Variația activității și selectivității în funcție de concentrația totală de catalizator.

Așa cum se constată din figura 1, în aceste cazuri selectivitatea este maximă în ceea ce privește formarea butenei — 1, prezentînd pe domeniul de compoziție molară 1—4 o variație neînsemnată.

— În exces de $Al(C_2H_5)_3$ complexul catalitic inițial format poate suferi reacții secundare de reducere avansată a atomului de titan, rezultînd specii complexe noi, cu compoziții și structuri diferite. Astfel sînt posibile modificări ale echilibrului între diferitele formațiuni complexe din mediul reactant și speciile complexe cu structuri și activități catalitice optime. În acest fel se poate explica scăderea activității în reacțiile în care s-au folosit catalizatori preparați la rapoarte molare Al/Ti mai mari decît 4. Această ipoteză este întărită de variația descrescătoare a selectivității. În aceste cazuri la sfîrșitul reacțiilor, pe lîngă produsul principal de reacție, ca rezultat al catalizei pe o cale neselectivă din punctul de vedere al procesului de dimerizare s-au observat și formarea unor mici cantități de polimeri inferiori ai etenei.

Într-o a doua serie de reacții s-a căutat să se stabilească influența concentrației de amestec catalitic total asupra proprietăților catalitice ale sistemului complex studiat. În acest scop s-au efectuat reacții de dimerizare a etenei în regim constant de temperatură de 0°C folosind catalizatori obținuți la raport Al/Ti = 4. S-a variat de la o probă la alta numai concentrația de amestec catalitic total.

Rezultatele experimentale sînt redate în figura 2.

Se constată că în reacțiile în care s-au folosit concentrații mai mari decît 2,5—3 g amestec catalitic/100 ml volum de reacție, activitatea prezintă o creștere practic neînsemnată. De asemenea, selectivitatea în ceea ce privește obținerea butenei are, în cazurile menționate, variații neesențiale. Din acest motiv s-a considerat că concentrațiile de 2,5 g amestec catalitic total/100 ml volum de reacție conferă sistemului o activitate optimă.

Influența temperaturii asupra proprietăților sistemului catalitic s-a studiat în domeniul de la — 20 la +80°C, efectuînd reacții de dimerizare în prezența unor cantități identice de amestec catalitic total (2,5 g/100 ml volum de reacție) și folosind sisteme catalitice de compoziție Al/Ti = 4. Rezultatele acestor determinări sînt înscrise în figura 3.

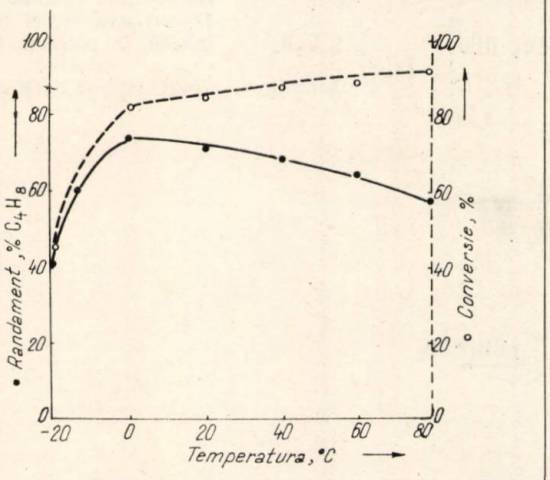


Fig. 3. Variaţia randamentului în butenă şi variaţia conversiei etenei cu temperatura de reacţie.

Activitatea catalitică prezintă o zonă de maxim în domeniul de temperatură 0—20°C. Temperaturi superioare de reacţie duc la randamente mai scăzute în α-butenă, cu toate că conversiile în etilenă înregistrează în aceste cazuri creşteri progresive. Acest lucru se datoreşte formării unor cantităţi mici şi variabil crescătoare de polietilenă sau de oligomeri ai etenei, în cazul reacţiilor produse la temperaturi mai ridicate, ca rezultat al dezactivării parţiale a speciilor complexe de activitate maximă, sau al transformării lor în complecşi cu structură sau compoziţii diferite, lipsite de selectivitate în ceea ce priveşte procesul de dimerizare.

Variaţia logaritmică a activităţii catalitice specifice, în funcţie de inversul temperaturii absolute este liniară, aşa cum se constată din figura 4.

Acest lucru a permis evaluarea energiei aparente de activare a procesului, care s-a găsit egală cu 0,6 kcal/mol, valoare ce pledează pentru un caracter ionic — coordinat al procesului de dimerizare. Pentru a se preciza influenţa excesului de $Al(C_2H_5)_3$ asupra activităţii şi selectivităţii catalizatorilor studiaţi, într-o serie de reacţii de dimerizare a etenei conduse în regim termic constant la 60°C, s-au folosit catalizatori preparaţi cu concentraţii constante de $Ti(OC_4H_9)_4$, variindu-se de la o probă la alta cantitatea de $Al(C_2H_5)_3$ în domeniul $2{,}8 \cdot 10^{-5}$ la $28{,}8 \cdot 10^{-5}$ mol/l. Astfel s-au obţinut catalizatori cu diferite molarităţi Al/Ti. Aceste determinări s-au efectuat pentru a verifica observaţia iniţială conform căreia la interacţiunea $Ti(OC_4H_9)_4$ cu $Al(C_2H_5)_3$ se formează specii complexe, cu compoziţie chimică, structuri şi proprietăţi catalitice determinate de raportul de interacţiune al componentelor sistemului.

Ca regim termic s-a ales temperatura de 60°C, la care butena formată din reacţie părăseşte sistemul reactant, avînd o solubilitate foarte mică, în solvent, pentru a uşura determinările de variaţie a activităţii catalitice în timp. În acest fel s-au efectuat şi determinări de cinetică globală a reacţiei. Rezultatele experimentale sînt redate în figurile 5 şi 6.

Din analiza rezultatelor înscrise în figura 5 se constată că activitatea catalitică şi selectivitatea au o

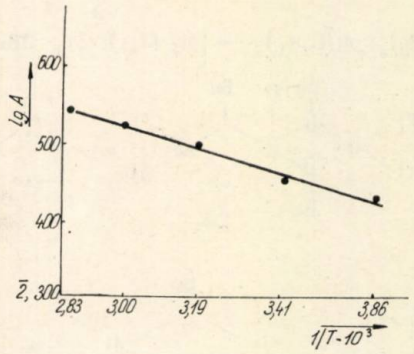


Fig. 4. Variaţia logaritmică a activităţii în funcţie de $1/T.10^3$.

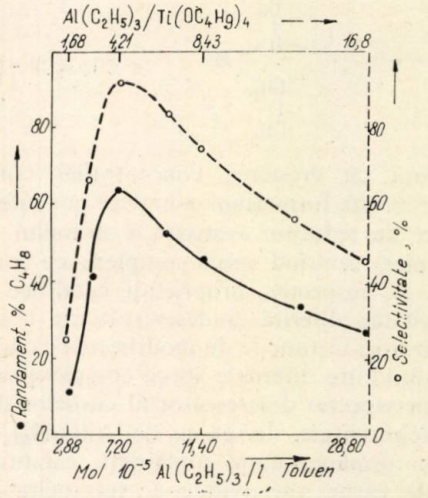


Fig. 5. Variaţia activităţii şi selectivităţii catalizatorilor în funcţie de concentraţia de $Al(C_2H_5)_3$.

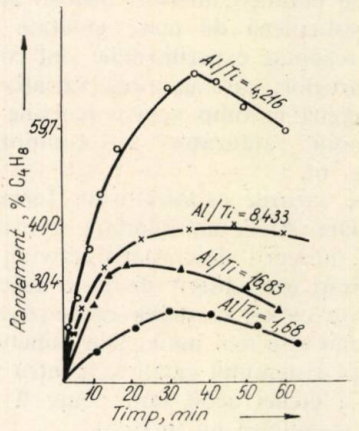


Fig. 6. Variaţia în timp a randamentelor în butenă. Catalizatori preparaţi la concentraţii diferite de $Al(C_2H_5)_3$.

variaţie simbată, prezentînd creşteri progresive o dată cu mărirea concentraţiei în $Al(C_2H_5)_3$. Existenţa unui maxim al proprietăţilor catalitice pentru reacţia efectuată în prezenţa catalizatorului Al/Ti = 4,21 atestă ipoteza iniţială conform căreia o anumită stoichiometrie de formare a sistemului catalitic asigură în mediul reactant o concentraţie optimă de formaţiuni complexe, cu compoziţii şi structuri caracteristice unei activităţi catalitice maxime.

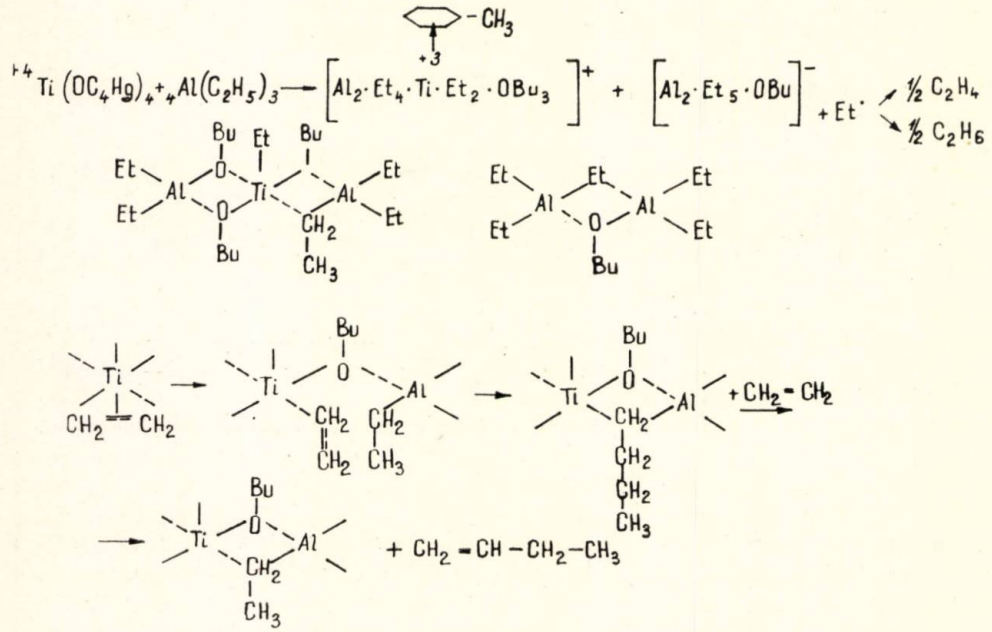


Fig. 7. Natura chimică a complecşilor catalitic activi. Dimerizarea etenei la α — butenă în prezenţa catalizatorilor $Al(C_2H_5)_3$ — $Ti(OC_4H_9)_4$.

O dată cu creşterea concentraţiei compusului aluminic, aceste formaţiuni complexe pot suferi reacţii ulterioare de reducere avansată a atomului de titan din complex rezultînd specii complexe cu compoziţii, structuri şi, respectiv, proprietăţi catalitice diferite.

Activitatea diferită şi descrescătoare a soluţiilor de catalizatori în funcţie de modificarea concentraţiei de echilibru între diferitele specii complexe se evidenţiază prin aspectul descrescător al curbelor de activitate şi selectivitate. În exces de $Al(C_2H_5)_3$ sînt de presupus formarea unor combinaţii catalitice complexe, ale căror selectivitate şi specificitate pentru procesul de dimerizare este mult redus. Ca urmare, în aceste cazuri rezultă din reacţie şi cantităţi variabile, dar mici, de polimeri inferiori uleioşi ai etenei sau chiar de polietilenă de mare greutate moleculară.

Aceste rezultate experimentale sînt confirmate de aspectul curbelor, care exprimă variaţia randamentelor de butenă în timp pentru reacţiile conduse în prezenţa unor catalizatori cu compoziţii molare diferite (fig. 6).

În toate cazurile catalizatorilor formaţi la compoziţii molare Al/Ti supraunitare se evidenţiază un moment al începerii descreşterii activităţii catalitice.

Acest timp este diferit de la o reacţie la alta, micşorîndu-se cu cît creşterea compoziţiei molare a catalizatorului este mai mare. Din punctul de vedere al stabilităţii sistemului catalitic, pentru procesul de dimerizare a etenei acest fapt poate fi privit ca o reducere a stabilităţii lui în timp.

Se menţionează că sistemele catalitice Al/Ti subunitare prezintă activităţi şi conversii deosebit de reduse.

Concluzii

Din rezultatele experimentale prezentate se pot trage cîteva concluzii importante, şi anume:

— În procesul de dimerizare a etenei catalizatorii studiaţi prezintă o bună activitate şi o deosebită selectivitate în ceea ce priveşte formarea α-butenei. Activitatea lor poate fi mult mărită în timp sub influenţa unor agenţi stabilizanţi, ca, de exemplu, trifenilfosfină sau fenilacetilenă.

— Activitatea catalizatorilor este condiţionată de o anumită stoichiometrie de formare exprimată ca raport molar Al/Ti. Aceasta asigură formarea în mediul reactant a unei concentraţii optime în complecşi cu compoziţie şi structură optimă din punct de vedere catalitic (Al/Ti = 4). Depăşirea acestei stoichiometrii aduce după sine modificarea echilibrului în soluţia catalitică între diferitele formaţiuni complexe cu structuri şi compoziţii diferite. Cauzele variaţiei proprietăţilor catalitice sînt, după toate probabilităţile, reacţiile secundare posibile între formaţiunile complexe de activitate maximă, care îşi pot modifica compoziţia şi structura în exces de $Al(C_2H_5)_3$.

— Temperaturile mici de reacţie favorizează obţinerea α-butenei, selectivitatea scăzînd o dată cu creşterea temperaturii de regim.

Bibliografie

1. * * * În: Vereinigte Glanzstoff – Fabriken A.G. Brevet belgian 979877, 1963.
2. Schultz, R. G., Schuck, J. M. şi Wildi, B. S. În: J. of Catalysis, **6**, 1966, p. 385; ibid. p. 419.
3. Schultz, R. G. – ibid. **7**, 1967, p. 286.
4. * * * Studiengesellschaft Kohle m.b.H. Brevet belgian 976930, 1962.
5. * * * Halcon International Inc. Brevet francez 1356224, 1964.
6. Kriukov, S. I., Kutin, A. M., Komisarova, G. P., Miasnikova, L. D. şi Farberov, M. Y. În: Khim. i Khim. Technol. **7**, nr. 5, 1964, p. 821.
7. * * * Etablissements Kuhlmann – Brevet francez 1419670, 1965.
8. Natta, G. În: Chem. Ind. **5**, 1965, p. 223.
9. Chernikova, M., Pisman, J. J. şi Dalin, M. A. În: Azerb. Khim. Zh. **6**, 1965, p. 35.
10. Farrina, M. şi Ragazzini, M. În: Chem. Ind., **10**, 1958, p. 816.
11. * * * Badische Anilin und Soda Fabrik, A.G. Brevet german 1178419, 1964.
12. Ewers, J. În: Angew. Chem. **78**, 1966, p. 593.
13. Feldblum, V. S. şi Obescialov, I. V. În: Dokl. Akad. Nauk. S.S.S.R., **172**, nr. 2, 1967, p. 368; Ibid. Usp. Him. **37**, nr. 10, 1968, p. 1 835.
14. * * * Goodyear Tire and Rubber Co. Patent englez 1045210, 1967.
15. Smerling, L. În: Kataliz v. Organiceskoi Himii IL. M. 1953, p. 62, Eidus E.T. şi Puziţkii K.V. În: Usp. Him. **23**, 1954, p. 986.
16. * * * Goodyear Tire and Rubber Co. Patent 975454, 1960.
17. Wilke, G. şi Bogdanovik, I. În: Angew. Chem. **78**, 1966, p. 78. Angew. Chem. International Edit., **5**, 1966, p. 151.
18. Onsanger, O. T. Patent belgian 676295, 1966.
19. Onsanger, O. T., Wang, H. şi Blindheim, U. În: Helv. Chim. Acta. **52**, nr. 1, 1969, p. 187.
20. * * * Studiengesellschaft Koble m.b.H. Patent belgian 1055356, 1964.
21. Nicolescu, I. V. şi Angelescu, E m. În: J. Polymer Sci. A, **3**, 1965, p. 1 227.
22. Nicolescu, I. V. şi Angelescu, E m. În: J. Polymer Sci. A-1, **4**, 1966, p. 2 963.
23. Nicolescu, I. V. şi Angelescu, E m. În: J. Polymer Sci. C, **22**, 1968, p. 203.
24. Angelescu, Em., Nicolau, C. şi Simon, Z. În: J. Am. Chem. Soc., **88**, 1966, p. 3 910.
25. Nicolescu, I. V. şi Angelescu, E m. Sub tipar.

V. Ioniță, N. Calciu și Gr. Pop

OPTIMIZAREA PROCESULUI TEHNOLOGIC DE OBȚINERE A ANHIDRIDEI MALEICE PRIN OXIDAREA CATALITICĂ A FRACȚIUNII C_4

În prezent, industria chimică organică de bază cunoaște o dezvoltare fără precedent, dezvoltare legată mai ales de utilizarea noilor materii prime petrochimice, disponibile în cantități mari și la preț de cost redus.

Caracteristică în acest sens este dinamica dezvoltării producției de anhidridă ftalică. Astfel, pînă în anul 1950, acest produs se obținea exclusiv prin oxidarea naftalinei, de proveniență cocsochimică. În deceniul 1950—1960, numeroase țări au dezvoltat procedeul pe bază de *o*-xilen, obținut din petrol, pentru ca în majoritatea instalațiilor care se construiesc în lume să aibă la bază acest nou procedeu.

O tendință similară se manifestă în prezent și în tehnologia de fabricare a anhidridei maleice. Acest produs s-a obținut, pînă în 1962, prin oxidarea catalitică a benzenului. Instalația pusă în funcțiune în 1962, de Petrotex, în S.U.A., care utilizează ca materie primă 2-butena, a demonstrat avantajele economice ale noului procedeu.

La instalațiile de piroliză a propanului sau benzinelor, în scopul obținerii etenei și propenei, rezultă cantități mari de hidrocarburi C_4, utilizabile ca materie primă pentru sinteza anhidridei maleice. Întrucît dinamica de dezvoltare a producției de etenă este extrem de rapidă, problema valorificării fracțiunilor C_4 reprezintă în prezent o necesitate economică.

De altfel o serie de țări cu industrie chimică dezvoltată, ca U.R.S.S., Japonia și Anglia, vor construi pînă în anul 1972 instalații de fabricare a anhidridei maleice prin oxidarea hidrocarburilor C_4.

Avînd în vedere perspectivele deosebit de favorabile ale noului procedeu, la serviciul de cercetări al Combinatului petrochimic—Ploiești s-au întreprins studii de perfecționare a catalizatorului de V_2O_5 — — MoO_3 — Ag_2O [1], în scopul utilizării lui la oxidarea hidrocarburilor C_4, rezultate la instalațiile de piroliză de la Combinatul petrochimic—Ploiești și Combinatul petrochimic—Pitești. Aceste studii au dus, în final, la realizarea unui catalizator perfecționat [2], utilizabil în scopul propus.

Cercetarea parametrilor tehnologici ai procesului a arătat că, acesta depinde în principal de temperatură, de concentrația hidrocarburilor C_4 în amestecul de reacție, de viteza volumetrică și de compoziția fracțiunii C_4 supuse oxidării.

Influența acestor parametri asupra randamentului în anhidridă maleică, a productivității catalizatorului și a indicilor economici ai procedeului este diferită și contradictorie. Această influență depinde, de asemenea, și de domeniul în care variază acești parametri.

În aceste condiții, optimizarea procesului de sinteză a anhidridei maleice prin oxidarea hidrocarburilor C_4 apare ca etapă necesară în procesul de transpunere la scară industrială a procedeului.

În continuare se studiază posibilitatea modelării matematice a procesului de sinteză a anhidridei maleice prin oxidarea catalitică a hidrocarburilor C_4, în scopul optimizării sale, alegînd drept criteriu micșorarea cheltuielilor totale de producție, care cuprind atît cheltuielile directe, cît și pe cele colaterale [3].

În prima etapă s-au utilizat datele obținute în laboratorul de cataliză de la Combinatul petrochimic-Ploiești, stabilite pe baza unui program de experimentări, care a cuprins variația concentrației hidrocarburilor C_4 în amestecul de reacție, a vitezei volumare și a temperaturii de reacție. Aceste date sînt prezentate în tabela 1.

Tabela 1

DATE EXPERIMENTALE FOLOSITE ÎN MODELUL MATEMATIC

Nr. exp.	Concentrația fracțiunii C_4, în amestecul de reacție, % vol. X_1	Viteza volumară, h^{-1} X_2	Temperatura de contact, °C, X_3	Productivitatea catalizatorului, g/l. cat. h. Ye	Randamentul în anhidridă maleică, % gr. Ze
1	1	2 200	370	21,4	45,4
2	1	2 200	390	25,4	53,8
3	1	2 200	410	25,4	53,8
4	1	2 200	430	23,7	50,2
5	1	3 200	370	21,7	31,6
6	1	3 200	390	36,2	52,8
7	1	3 200	410	37,8	55,0
8	1	3 200	430	36,2	52,6
9	1	3 800	370	21,9	26,3
10	1	3 800	390	37,1	44,6
11	1	3 800	410	43,4	52,2
12	1	3 800	430	45,2	54,4
13	0,55	2 200	370	12,2	43,2
14	0,55	2 200	390	14,0	49,8
15	0,55	2 200	410	12,5	44,4
16	0,55	2 200	430	12,6	44,7
17	0,55	3 200	370	16,4	40,1
18	0,55	3 200	390	21,4	52,3
19	0,55	3 200	410	20,3	49,6
20	0,55	3 200	430	18,9	46,2
21	0,55	3 800	370	17,8	36,1
22	0,55	3 800	390	25,7	52,0
23	0,55	3 800	410	26,7	54,0
24	0,55	3 800	430	25,2	50,9

Pentru descrierea matematică a procesului de obținere a anhidridei maleice s-a folosit analiza regresiei și s-a presupus că productivitatea catali-

zatorului și randamentul în anhidridă maleică sînt funcții liniare de parametrii procesului, adică:

$$Y = a_0 + a_1X_1 + a_2\left(\frac{X_2}{1\,000}\right) + a_3\left(\frac{X_3}{100}\right) \quad (1)$$

$$Z = b_0 + b_1X_1 + b_2\left(\frac{X_2}{1\,000}\right) + b_3\left(\frac{X_3}{100}\right) \quad (2)$$

unde:

Y reprezintă productivitatea catalizatorului;
Z — randamentul în anhidridă maleică;
X_1 — concentrația fracțiunii C_4 în amestecul de reacție;
X_2 — viteza volumară;
X_3 — temperatura de contact.

Coeficienții a_0, a_1, a_2, a_3, și b_0, b_1, b_2, b_3 se numesc coeficienți de regresie și ei au fost determinați pe baza datelor experimentale, folosind metoda celor mai mici pătrate [5]. Astfel se obțin următoarele două sisteme de ecuații normale:

$$na_0 + a_1 \Sigma X_1 + a_2 \Sigma \frac{X_2}{1\,000} + a_3 \Sigma \frac{X_3}{100} = \Sigma Y_e$$

$$a_0 \Sigma X_1 + a_1 \Sigma X_1^2 + a_2 \Sigma X_1 \frac{X_2}{1\,000} + a_3 \Sigma X_1 \frac{X_3}{100} = \Sigma X_1 Y_e \quad (3)$$

$$a_0 \Sigma \frac{X_2}{1\,000} + a_1 \Sigma X_1 \cdot \frac{X_2}{1\,000} + a_2 \Sigma \left(\frac{X_2}{1\,000}\right)^2 + a_3 \Sigma \frac{X_2}{1\,000} \cdot \frac{X_3}{100} = \Sigma \frac{X_2}{1\,000} Y_e$$

$$a_0 \Sigma \frac{X_3}{100} + a_1 \Sigma X_1 \frac{X_3}{100} + a_2 \Sigma \frac{X_2}{1\,000} \cdot \frac{X_3}{100} + a_3 \Sigma \left(\frac{X_3}{100}\right)^2 = \Sigma \frac{X_3}{100} \cdot Y_e$$

și:

$$nb_0 + b_1 \Sigma X_1 + b_2 \Sigma \frac{X_2}{1\,000} + b_3 \Sigma \frac{X_3}{100} = \Sigma Z_e$$

$$b_0 \Sigma X_1 + b_1 \Sigma X_1^2 + b_2 \Sigma X_1 \frac{X_2}{1\,000} + b_3 \Sigma X_1 \cdot \frac{X_3}{100} = \Sigma Z_e \cdot X_1 \quad (4)$$

$$b_0 \Sigma \frac{X_2}{1\,000} + b_1 \Sigma X_1 \frac{X_2}{1\,000} + b_2 \Sigma \left(\frac{X_2}{1\,000}\right)^2 + b_3 \Sigma \frac{X_2}{1\,000} \cdot \frac{X_3}{100} = \Sigma Z_e \cdot \frac{X_2}{1\,000}$$

$$b_0 \Sigma \frac{X_3}{100} + b_1 \Sigma X_1 \cdot \frac{X_3}{100} + b_2 \Sigma \frac{X_2}{1\,000} \cdot \frac{X_3}{100} + b_3 \Sigma \left(\frac{X_3}{100}\right)^2 = \Sigma Ze \cdot \frac{X_3}{100}$$

Calculîndu-se sumele care intervin se obține:

$$\begin{cases} 24a_0 + 18{,}6\ a_1 + 73{,}6\ a_2 + 96\ a_3 = 5{,}992 \\ 18{,}6\ a_0 + 15{,}63\ a_1 + 57{,}04\ a_2 + 74{,}4\ a_3 = 4{,}98535 \\ 73{,}6\ a_0 + 57{,}04\ a_1 + 236{,}16\ a_2 + 294{,}4\ a_3 = 19{,}1604 \\ 96\ a_0 + 74{,}4\ a_1 + 294{,}4\ a_2 + 385{,}2\ a_3 = 24{,}1254 \end{cases} \quad (5)$$

$$\begin{cases} 24\ b_0 + 18{,}6\ b_1 + 73{,}6\ b_2 + 96 b_3 = 11{,}36 \\ 18{,}6\ b_0 + 15{,}63\ b_1 + 57{,}04\ b_2 + 74{,}4\ b_3 = 8{,}84165 \\ 73{,}6\ b_0 + 57{,}04\ b_1 + 236{,}16\ b_2 + 294{,}4\ b_3 = 34{,}70200 \\ 96\ b_0 + 74{,}4\ b_1 + 294{,}4\ b_2 + 385{,}2\ b_3 = 45{,}6736 \end{cases} \quad (6)$$

Aceste sisteme de ecuații au fost rezolvate prin metoda simplex [5], calculele fiind redate în tabelele 2 și 3.

Înlocuind aceste valori în ecuațiile (1) și (2), acestea se scriu:

$$Y_c = -0{,}72308 + 0{,}28111\ X_1 + 0{,}07508\left(\frac{X_2}{1\,000}\right) + 0{,}13116\left(\frac{X_3}{100}\right) \quad (7)$$

$$Z_c = -0{,}289643 + 0{,}0309876\ X_1 + 0{,}12947\left(\frac{X_2}{1\,000}\right) + 0{,}19466\left(\frac{X_3}{100}\right) \quad (8)$$

Erorile reies din tabela 4, de unde rezultă că ipoteza liniarității poate fi admisă.

După cum s-a arătat drept criteriu de optimizare s-a luat minimizarea cheltuielilor totale de fabricație, cheltuieli date de:

1. **Consumul de fracțiune C_4**

$$f_1 = \frac{1}{az}, \quad (9)$$

unde a este un coeficient care ține seama de randamentul în anhidridă maleică în fazele de desublimare, distilare și tabletare.

S-a luat $a = 0{,}80$.

2. **Consumul de catalizator**

Este determinat plecînd de la volumul producției, productivitatea catalizatorului, numărul reactoarelor, volumul catalizatorului într-un reactor și durata de funcționare a catalizatorului:

$$f_2 = \frac{g}{16\,a\,Y}, \quad (10)$$

unde g este greutatea aparentă a catalizatorului, în g/cm³.

3. **Consumul de energie electrică**

Faza care consumă cea mai mare cantitate de energie electrică este introducerea amestecului de reacție în proces, considerîndu-se consumul de energie direct proporțional cu cantitatea de amestec gazos introdus la contact. Rezultă următoarea ecuație:

$$Q = 34{,}894\ G, \quad (11)$$

unde G reprezintă cantitatea de amestec fracțiune C_4 — aer.

Consumul de energie electrică în celelalte sectoare s-a determinat similar, iar consumul total este dat de:

$$f_3 = 47{,}545\ G + 17{,}135\ n + 163{,}09 \quad (12)$$

unde n reprezintă numărul de aparate de contact.

4. **Consumul de abur**

Este dat de ecuația:

$$f_4 = 0{,}0684\ G - 2{,}982. \quad (13)$$

În ecuație s-a ținut seama de faptul că în procesul de fabricație rezultă o cantitate de abur, ca urmare a recuperării căldurii de reacție.

5. **Calculul amortizării**

Valoarea cheltuielilor de amortizare este dată de ecuația:

$$f_5 = 0{,}28\ G + 1{,}73\ n + 7{,}49 \quad (14)$$

Tabela 2

ALGORITMUL SIMPLEX PENTRU PRODUCTIVITATE Y

	a_0	a_1	a_2	a_3	a
a_0	[24]	18,6	73,6	96	5,992
a_1	18,6	15,63	57,04	74,4	4,98535
a_2	73,6	57,04	236,16	294,4	19,1604
a_3	96	74,4	294,40	385,2	24,1254
a_0	1	0,775	3,0666	4	0,24956
a_1	0	[1,215]	0	0	0,34155
a_2	0	0	10,4534	0	0,785
a_3	0	0	0	1,2	0,1574
a_0		0	3,0666	4	0,0318055
a_1		1	0	0	0,28111
a_2		0	[10,4534]	0	0,7849
a_3		0	0	1,2	0,1574
a_0			0	4	—0,1984398
a_1			0	0	0,28111
a_2			1	0	0,07508
a_3			0	[1,2]	0,1574
a_0				0	—0,72308
a_1				0	0,28111
a_2				0	0,07508
a_3				1	0,13116

Tabela 3

ALGORITMUL SIMPLEX PENTRU RANDAMENT Z

	b_0	b_1	b_2	b_3	b
b_0	[24]	18,6	73,6	96	11,36
b_1	18,6	15,63	57,04	74,4	8,84165
b_2	73,6	57,04	236,16	294,4	34,702
b_3	96	74,4	294,4	385,2	45,6736
b_0	1	0,775	3,0666	4	0,4733
b_1	0	[1,215]	0	0	0,03765
b_2	0	0	10,453	0	— 0,135333
b_3	0	0	0	1,2	0,2336
b_0		0	3,066	4	0,44932
b_1		1	0	0	0,0309876
b_2		0	[10,453]	0	— 0,135333
b_3		0	0	1,2	0,2336
b_0			0	4	0,489024
b_1			0	0	0,0309876
b_2			1	0	— 0,012947
b_3			0	[1,2]	0,2336
b_0				0	— 0,289643
b_1				0	0,0309876
b_2				0	— 0,012947
b_3				1	0,19466

Pe ultima coloană se găsesc valorile coeficienților, adică:

$a_0 = -0{,}72308$
$a_1 = 0{,}28111$
$a_2 = 0{,}07508$
$a_3 = 0{,}13116$

și

$b_0 = -0{,}289643$
$b_1 = 0{,}0309876$
$b_2 = -0{,}012947$
$b_3 = 0{,}19466$

Tabela 4

COMPARAREA VALORILOR EXPERIMENTALE CU VALORILE CALCULATE ŞI VALORILE CRITERIULUI DE OPTIMIZARE F

Nr. crt.	Y_e	Y_c	Eroarea*, %	Z_e	Z_c	Eroarea**, %	Valoarea criteriului de optimizare F
1	21,4	20,85	—2,5	45,4	43,31	—4,6	220,89
2	25,4	23,48	—7,6	53,8	47,21	—12,2	206,76
3	25,4	26,10	2,8	53,8	51,10	—5,0	195,49
4	23,7	29,72	25,4	50,2	54,99	9,3	183,29
5	21,7	27,36	26,0	31,6	42,02	36,1	192,21
6	36,3	30,98	—14,6	52,8	45,91	—13,0	180,84
7	37,8	33,60	—11,1	55,0	49,80	—9,4	173,99
8	36,2	36,23	0	52,6	53,70	2,0	168,11
9	21,9	32,86	50,0	26,3	41,24	53,0	176,85
10	37,1	35,49	—4,3	44,6	45,13	1,2	170,18
11	43,4	38,11	—12,2	52,2	49,03	—6,0	165,17
12	45,2	40,74	— 9,9	54,4	52,92	—2,7	160,46
13	12,2	8,19	—32,9	43,2	41,92	—3,0	411,77
14	14,0	10,82	—22,7	49,8	45,81	—8,0	335,84
15	12,5	13,49	7,9	44,4	49,71	11,9	288,84
16	12,6	16,17	28,0	44,7	53,60	20,0	257,15
17	16,4	15,71	—4,2	40,1	40,62	1,2	264,14
18	21,4	18,33	—14,3	52,3	44,9	—14,9	240,24
19	20,3	20,96	3,2	49,6	48,41	—2,4	222,18
20	18,9	23,58	24,2	46,2	52,30	13,2	208,15
21	17,8	20,21	13,5	36,1	39,85	10,4	228,47
22	25,7	22,84	—11,1	52,0	43,74	—16,0	213,13
23	26,7	25,46	—4,6	54,0	47,64	—11,8	200,97
24	25,2	28,08	11,4	50,9	51,53	1,0	191,06

* Eroare, în $\% = \dfrac{\text{productivitate calculată} - \text{productivitate observată}}{\text{productivitatea observată}} \cdot 100$

** Eroare, în $\% = \dfrac{\text{randamentul calculat} - \text{randamentul observat}}{\text{randamentul observat}} \cdot 100$

6. Cheltuielile de secţie

Dependenţa cheltuielilor de secţie de parametrii procesului se exprimă prin ecuaţia:

$$f_6 = 0{,}27\ G + 1{,}66\ n + 46{,}15. \qquad (15)$$

Pe baza acestor cheltuieli s-a găsit următoarea funcţie economică, ce reprezintă criteriul de optimizare:

$$F = 93{,}06 + \frac{100}{0{,}8\,Z} + \frac{2531{,}22}{Y} + \frac{153{,}83}{X_1 Z} \qquad (16)$$

Se menţionează că pentru obţinerea ecuaţiilor (9) — (16) s-au folosit datele din literatură [3], deoarece în ţara noastră nu s-a proiectat pînă în prezent o asemenea instalaţie.

Ataşînd criteriul de optimizare (16) ecuaţiilor (6) şi (7), se obţine următorul program:

$$Y = -0{,}72308 + 0{,}28111\ X_1 + 0{,}07508\left(\frac{X_2}{1\,000}\right) + 0{,}13116\left(\frac{X_3}{100}\right)$$

$$Z = -0{,}289643 + 0{,}0309876\ X_1 - 0{,}12947\left(\frac{X_2}{1\,000}\right) + 0{,}19466\left(\frac{X_3}{100}\right)$$

$$(\min)\ F = 93{,}06 + \frac{100}{0{,}8\,Z} + \frac{2531{,}22}{Y} + \frac{153{,}83}{X_1 Z}$$

$$0 \leqslant X_1 \leqslant 1{,}2$$

$$2\,200 \leqslant X_2 \leqslant 3\,800$$

$$370 \leqslant X_3 \leqslant 430$$

După cum se observă, în acest program restricţiile sînt funcţii liniare, iar funcţia de optimizat neliniară. Pentru rezolvarea acestui model se poate folosi metoda gradientului redus [4].

Întrucît algoritmul de rezolvare pe calculatorul electronic este pe cale de a fi elaborat la Centrul de calcul economic şi cibernetică economică-Bucureşti, pentru stabilirea minimului, s-au calculat valorile criteriului de eficienţă numai pentru cele 24 de puncte experimentale şi s-a găsit (tabela 4):

$$(\min)\ F = 160{,}46$$

care corespunde la următoarele valori ale parametrilor:

$X_1 = 1\%$ vol.

$X_2 = 3\,800$ ore^{-1}

$X_3 = 430°C$

Productivitatea catalizatorului şi randamentul în anhidridă maleică, în condiţiile optime stabilite, sînt egale cu 45,2 g, anhidridă maleică/l cat. oră, respectiv 54,4% greutate.

Modelul matematic stabilit se va aplica şi extinde la etapele următoare de dezvoltare a procesului în fază-pilot şi industrial, etape ce urmează a fi realizate în cadrul Combinatului petrochimic — Ploieşti.

Bibliografie

1. Ioniţă, V., Pop, Gr. şi Boieru, R. În: Rev. Chim. nr. 2, 1968.
2. Ioniţă, V., Pop, Gr. şi Pop, Ec., Brevet R.S.R., înregistrat la nr. 53585, 19 sept., 1967.
3. Klimenko, V. L., Kozireva, N. V., Sevin, T. M. şi Tîrkin, E. B. În: Him Prom, **142**, nr. 11, 1965, p. 42.
4. Fauré, P. şi Huard, P., Rev. Fr. Rec. Op., **36**, 1965.
5. Rancu, N. şi Tövlssi, L., Statistica matematică cu aplicaţii în producţie. Ed. Academiei Republicii Socialiste România, 1963.

O. Maior şi Margareta Stanciu

COMPUŞI ORGANOMERCURICI

Sinteza clorurilor de 2-fenoxatiinilmercur şi 2-fenoxatiinil-10,10-dioxidmercur

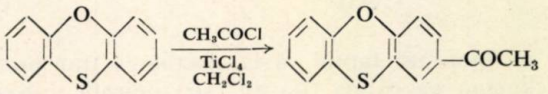
Compuşii organomercurici micşti, de forma $R-Hg-X$, alcătuiesc o clasă de substanţe larg investigată în ultimii ani, datorită multiplelor posibilităţi de utilizare în sinteza organică sau în agricultură, ca substanţe pesticide [1].

În această lucrare autorii şi-au propus să obţină clorura de 2-fenoxatiinilmercur şi clorura de 2-fenoxatiinil-10,10-dioxidmercur, în scopul utilizării lor ulterioare ca intermediari în sinteza compuşilor din clasa fenoxatiinei, dificil de abordat pe altă cale, precum şi pentru studiul acţiunii lor biologice.

Într-o primă etapă a cercetărilor s-a încercat obţinerea clorurii de 2-fenoxatiinilmercur prin mercurarea directă a fenoxatiinei, cu ajutorul acetatului de mercur, şi prin tratarea ulterioară a amestecului de reacţie cu o soluţie saturată de clorură de sodiu. Deoarece în aceste condiţii nu s-au putut izola produse unitare chiar după recristalizări repetate, autorii şi-au propus să obţină compusul menţionat prin reacţia Nesmeianov. Deoarece pentru sinteza 2-aminofenoxatiinei era necesară prepararea 2-acetilfenoxatiinei, s-au făcut numeroase încercări de acetilare a fenoxatiinei în condiţiile reacţiei Friedel-Crafts, cu clorură de acetil sau anhidridă acetică ca agenţi de acetilare, $AlCl_3$ drept catalizator — în mediu de sulfură de carbon — fără să se depăşească randamentul de 25—35% (limite ce se încadrează, în datele prezentate de N o b i s şi colaboratorii [2]).

Se menţionează faptul că alături de 2-acetilfenoxatiină se obţine şi 2,8-diacetilfenoxatiină în cantităţi variabile (5—12%) chiar în condiţiile folosirii unui exces de fenoxatiină faţă de agentul de acetilare. Folosind clorura de metilen ca solvent în locul sulfurii de carbon, descompunerea amestecului de reacţie se face mai comod (complexul de reacţie fiind mai solubil), totuşi obţinerea 2,8-diacetilfenoxatiinei nu este înlăturată, iar randamentul în 2-acetilfenoxatiină nu depăşeşte 43%.

Schimbarea catalizatorului — respectiv utilizarea tetraclorurii de titan în locul clorurii de aluminiu — a dus la randamente de peste 85% în 2-acetilfenoxatiină (I), ceea ce constituie o îmbunătăţire evidentă a metodei de sinteză a acestui intermediar important:

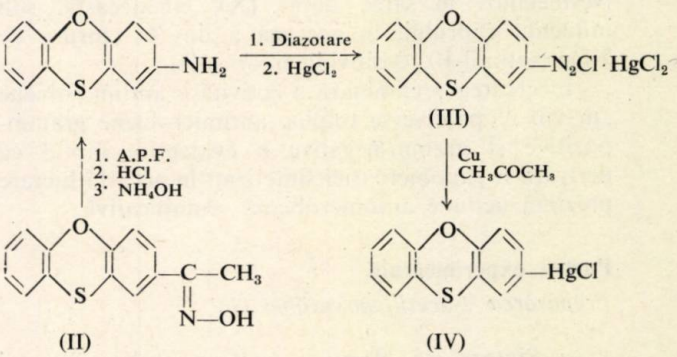


(T)

Lucrînd după indicaţiile din literatura de specialitate [2] din 2-acetilfenoxatiină s-a preparat 2-aminofenoxatiină, obţinîndu-se aproximativ aceleaşi randamente ale compuşilor intermediari şi finali.

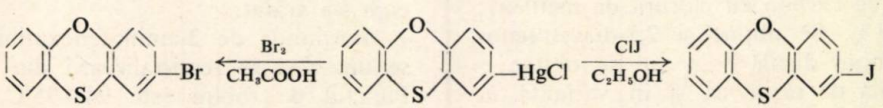
S-a încercat efectuarea transpoziţiei Beckmann a oximei 2-acetilfenoxatiinei (II) şi cu acid polifosforic, însă randamentul în amină a fost mai slab decît în cazul utilizării pentaclorurii de fosfor.

Reacţia Nesmeianov a decurs normal, obţinîndu-se sarea dublă (III) şi clorura de 2-fenoxatiinilmercur (IV):



(III) (II) (IV)

Clorura de 2-fenoxatiinilmercur a fost transformată prin tratare cu monoclorură de iod în 2-iodfenoxatiină (V), iar cu ajutorul bromului în 2-bromfenoxatiină (VI):

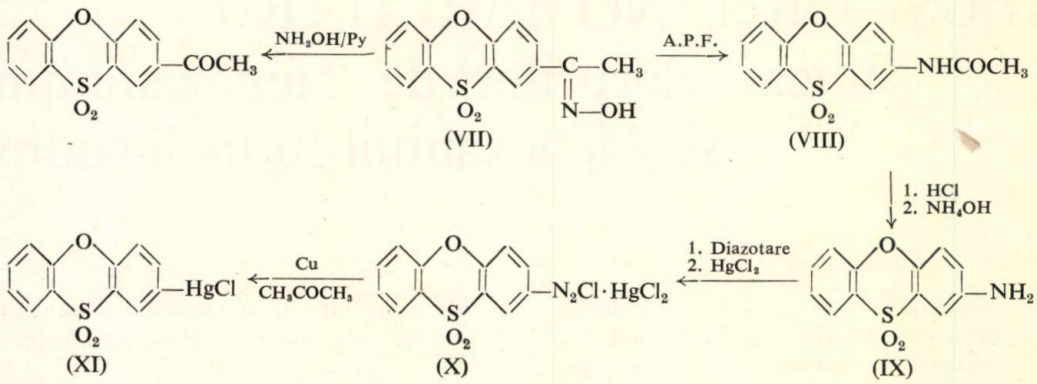


(VI) (V)

2-Iodfenoxatiina şi 2-bromfenoxatiina obţinute pe această cale nu au dat depresiune a punctului mixt de topire, iar spectrul I.R. a fost superpozabil cu spectrul acelorași substanţe preparate după indicaţiile din literatură [3, 4].

În vederea preparării clorurii de 2-fenoxatiinil-10,10-dioxidmercur s-a pornit de la 2-acetilfenoxatiinil-10,-10-dioxidoximă (VII) [5], care a fost supusă

transpoziției Beckmann în prezența PCl_5 sau acidului polifosforic, obținîndu-se în ambele cazuri un randament bun de 2-acetilaminofenoxatiinil-10,10-dioxid (VIII), respectiv după hidroliză 2-aminofenoxatiinil-10,10-dioxidul (IX):



Se menționează faptul că la efectuarea transpoziției Beckmann pe oxima (II) nu este indicată utilizarea acidului polifosforic, spre deosebire de cazul efectuării aceleiași reacții pe oxima (VII) — cînd nu se mai poate forma cation-radicalul fenoxatiinei — și cînd utilizarea acestui reactiv este recomandabilă, deoarece se obține într-un timp scurt și cu randament bun substanța (VIII).

2-Acetilaminofenoxatiin-10,10-dioxidul (VIII) obținut nu a dat depresiune a punctului mixt de topire, iar spectrul I.R. a fost superpozabil cu o probă autentică [2].

Amina (IX) a fost transformată prin reacție Nesmeianov în sarea dublă (X), iar aceasta, sub influența cuprului, în acetonă a dus la clorura de 2-fenoxatiinil-10,10-dioxidmercur (XI).

Încercarea preliminară a activității antimicrobiene „in vitro" pe diverse tulpine antimicrobiene gramm-pozitive și gramm-negative a evidențiat faptul că derivații organomercurici sintetizați în această lucrare prezintă acțiune antimicrobiană semnificativă.

Partea experimentală

Prepararea 2-acetilfenoxatiinei (I)

a. Sinteza s-a efectuat conform indicațiilor lui Nobis și colaboratorii [2], randamentele fiind cuprinse între 25 și 35% obținîndu-se și 2,8-diacetilfenoxatiina (5—12%).

b. Se lucrează analog cu *a*, dar se înlocuiește solventul (sulfura de carbon cu clorura de metilen); randament 35—43%. Se obține și 2,8-diacetilfenoxatiina, iar în timpul distilării în vid se obține o cantitate apreciabilă de rășini ca și în varianta *a*.

c. Într-un balon de sulfonare de 2,5 l, prevăzut cu refrigerent ascendent și tub de clorură de calciu, agitator mecanic și pîlnie de picurare, se introduc 400 g fenoxatiină, dizolvată în 1 250 cm^3 clorură de metilen (uscată pe clorură de calciu) și 240 cm^3 tetraclorură de titan. Amestecul de reacție se colorează în brun, reacția fiind endotermă. Timp de o oră se adaugă prin pîlnia de picurare, în porțiuni, 160 cm^3 clorură de acetil. Se degajă acid clorhidric, amestecul de reacție devenind violaceu.

Se continuă agitarea încă 5 ore, după care amestecul de reacție se descompune prin adăugare de apă (aproximativ 1 l). Stratul organic se spală cu apă, soluție de carbonat de sodiu 10% și din nou cu apă, și apoi se usucă pe clorură de calciu. După îndepărtarea solventului la trompă, solidul galben-portocaliu obținut se distilă în vid la 180—200°C/2 mm. Se obțin 420 g 2-acetilfenoxatiină brută, cu p.t. = 107—109°C. După o recristalizare din alcool etilic, p.t. = 115—116°C.

Prepararea 2-aminofenoxatiinei (II)

M e t o d a *a*

S-a lucrat după datele din literatura de specialitate [2] efectuînd transpoziția Beckmann cu PCl_5, obținînd aproximativ aceleași randamente și caracteristici ale produselor intermediare și finale.

M e t o d a *b*

Într-un vas de sulfonare, prevăzut cu agitator mecanic, se introduc 103 g 2-acetilfenoxatiiniloximă, fin pulverizată, în 900 g acid polifosforic. Amestecul de reacție devine brun. Sub agitare energică se încălzește la 90—110°C (în baia de parafină) timp de 30 min. Se obține un amestec omogen, de culoare albastru-intens. După răcire, se hidrolizează cu apă și gheață, sub agitare, obținîndu-se la început un produs solid-cenușiu, care se filtrează și, fără altă purificare, se tratează cu 400 cm^3 acid clorhidric 1:1, fierbîndu-se cinci ore. Se filtrează fierbinte; filtratul se răcește și se neutralizează cu hidroxid de amoniu, iar solidul rămas în balon se extrage în repetate rînduri cu apă la fierbere și se neutralizează așa după cum s-a arătat.

Porțiunile de 2-aminofenoxatiină brută obținute se unesc și se recristalizează din metanol-apă 1:1. Punctul de topire este 94—95°C, fără depresiune a punctului mixt de topire, cu aceeași substanță obținută după metoda *a*, randament 40%.

Prepararea sării duble dintre clorura mercurică și clorura de 2-fenoxatiinildiazoniu (III)

13 g 2-aminofenoxatiină se tratează cu 18 cm^3 acid clorhidric concentrat și 750 g gheață și se diazotează cu o soluție de 4,5 g azotit de sodiu în 15 cm^3 apă, la temperatura de 2—5°C. Se obține o soluție

roşcată, care se toarnă, după 2 ore de răcire şi filtrare, peste o soluţie răcită de 16,2 g clorură mercurică în 16,2 cm³ acid clorhidric concentrat şi 18 g gheaţă. Se obţine un precipitat roşu-cărămiziu, care se filtrează la trompă, se spală pe filtru cu apă, alcool şi eter. După uscare la aer la temperatura camerei se obţin 18 g pulbere cărămizie, cu p.t. = 124—126°C (cu descompunere).

Analiza pentru $C_{12}H_7OSN_2Cl_3Hg$	(M = 534,20) N, %
Calculat	5,24
Găsit	5,10

Prepararea clorurii de 2-fenoxatiinilmercur (IV)

Într-un balon de 250 cm³ prevăzut cu refrigerent ascendent se introduc 80 cm³ acetonă anhidră, 5 g cupru pulbere şi 11 g sare dublă. Se agită ocazional. După 15—20 min începe degajarea de azot. Se lasă pînă a doua zi, cînd se filtrează, iar reziduul se extrage în repetate rînduri cu acetonă la cald. Extrasele acetonice reunite se evaporă, obţinîndu-se clorura de 2-fenoxatiinilmercur brută. Se recristalizează din acetonă şi se obţin 3,5 g substanţă sub formă de cristale albe, cu aspect pîslos, p.t. = 257—258°C.

Analiza pentru $C_{12}H_7OSHgCl$	(M = 435,29) Hg, %
Calculat	46,08
Găsit	45,80

Prepararea 2-iodfenoxatiinei (V)

Într-un balon de 25 cm³ se introduc 0,148 g clorură de 2-fenoxatiinilmercur în 2 cm³ etanol şi la fierbere se adaugă în picături 0,015 cm³ monoclorură de iod în 0,5 cm³ etanol. După 5 min se filtrează, obţinîndu-se după evaporarea filtratului 2-iodfenoxatiina, cu p.t. = 92—93°C fără depresiunea punctului mixt de topire, cu aceeaşi substanţă obţinută după [3]. 2-Iodfenoxatiinil-10,10-dioxidul se obţine prin oxidarea 2-iodfenoxatiinei cu apă oxigenată în acid acetic, p.t. = 168—169°C, randament 80% lit. 171—172°C [4]. Spectrul I.R. este superpozabil.

Obţinerea 2-bromfenoxatiinei (VI)

Metoda *a*

Într-un balon de 25 cm³ se introduc 1,08 g clorură de 2-fenoxatiinilmercur şi 15 cm³ acid acetic glacial, apoi se adaugă sub agitare în picături, la temperatura camerei, 0,34 g de brom în 10 cm³ acid acetic glacial. După 15 min se diluează cu apă, se filtrează la trompă şi se spală pe filtru cu o soluţie de metabisulfit de sodiu 2% şi apoi cu apă. Produsul se recristalizează din alcool metilic. P.t. = 90°C, randament 85%.

Metoda *b*

Se diazotează 2 g 2-aminofenoxatiină în 3 ml acid clorhidric şi 100 g gheaţă cu 0,75 g azotit de sodiu în 2,5 cm³ de apă, cînd se obţine o soluţie roşcată, care se toarnă la 48—50°C peste o soluţie de bromură cuproasă, preparată din 2,52 g sulfat de cupru, 40 cm³ apă, 7,1 g bromură de potasiu, 0,8 g cupru pulbere şi 0,652 cm³ acid sulfuric. Se obţine un precipitat brun, care se filtrează, se spală cu apă şi soluţie de metabisulfit 2% şi se recristalizează din alcool metilic, p.t. = 89—90°C, randament 50%. Punctul de topire mixt nu a dat depresiune cu aceeaşi substanţă preparată după metoda a. Lit. 89—90°C [4], 58—59°C [5].

Prepararea 2-acetilfenoxatiinil-10,10-dioxidoximei (VII)

Sinteza se efectuează conform [6], obţinîndu-se un randament de 90%.

Prepararea 2-aminofenoxatiinil-10,10-dioxidului (IX)

a. Într-un balon cu fund rotund, cu trei gîturi, prevăzut cu refrigerent ascendent şi tub de clorură de calciu, agitator mecanic şi pîlnie de catalizator solid, se introduc 7,5 g 2-acetilfenoxatiinil-10,10-dioxidoximă şi 150 cm³ benzen anhidru. La suspensia obţinută se adaugă, la 30—45°C, timp de 30 min, sub agitare, 7,5 g pentaclorură de fosfor pulverizată. Se agită în continuare o oră. Se descompune prin turnare în apă, 100 cm³, şi se neutralizează cu carbonat de sodiu anhidru. Stratul benzenic se antrenează cu vapori. După îndepărtarea benzenului se obţine un reziduu brun peste care se adaugă produsul solid separat din stratul apos (de la neutralizare). Se hidrolizează 2-acetilaminofenoxatiin-10,10-dioxidul (VIII) obţinut cu acid clorhidric 1:1 (50 cm³) la fierbere — 4 ore. Se filtrează fierbinte, şi după răcire se neutralizează cu hidroxid de amoniu, cînd precipită amina. Solidul obţinut la filtrare se extrage în repetate rînduri cu apă fierbinte şi se prelucrează analog. Se obţine 2-aminofenoxatiinil-10,10-dioxidul brut, p.t. = 155°C. Acesta se recristalizează din alcool metilic-apă 1:1, p.t. = 164—165°C, randament 70%.

b. Într-un balon de sulfonare, prevăzut cu agitator mecanic, se adaugă 47 g 2-acetilfenoxatiin-10,10-dioxidoximă pulverizată peste 450 g acid polifosforic. Se agită puternic 30 min la 115—125°C (în baia de parafină). După răcire se hidrolizează cu apă sub agitare şi se filtrează, obţinîndu-se 43 g 2-acetilaminofenoxatiinil-10,10-dioxid brut, p.t. 272—274°C. După recristalizare, p.t. = 279°C, fără depresiune, cu aceeaşi substanţă preparată după [2]. Spectrul I.R. este superpozabil.

Prin refluxarea acestuia cu 300 ml acid clorhidric (1:1) timp de 4 ore şi prelucrare obişnuită, se obţine 2-aminofenoxatiinil-10,10-dioxidul; p.t. =167—168°C, randament 93%, raportat la 2-acetilaminofenoxatiinil-10,10-dioxid.

Prepararea sării duble dintre clorura mercurică şi clorura de fenoxatiinil-10,10-dioxiddiazoniu (X)

7 g 2-aminofenoxatiinil-10,10-dioxid se tratează cu 11,6 cm³ acid clorhidric concentrat şi 400 g gheaţă şi se diazotează cu 2,9 azotit de sodiu în 14 cm³

apă la temperatura de 0—5°C. Se obține o soluție slab galbenă, care se toarnă după 2 ore de ședere și filtrare la rece peste o soluție răcită de 9,5 g clorură mercurică în 9,5 cm^3 acid clorhidric concentrat și 20 g gheață. Se obține un precipitat alb, care se filtrează, se spală cu apă, alcool și eter și se usucă la aer. Substanța se prezintă sub forma unei pulberi albe, cu p.t. = 178—179°C (cu descompunere), randament 4 g.

Prepararea clorurii de 2-fenoxatiinil-10,10-dioxidmercur

Într-un balon de 250 cm^3 prevăzut cu refrigerent ascendent se introduc 3 g sare dublă, 1,5 g cupru pulbere și 25 cm^3 acetonă. Se agită ocazional. Imediat începe degajarea de azot. Se lasă pînă a doua zi. Se filtrează, iar reziduul se extrage repetat cu acetonă. După recristalizare din acetonă se obține 1 g de produs cristalin, slab-brun, cu p.t. = 308—310°C.

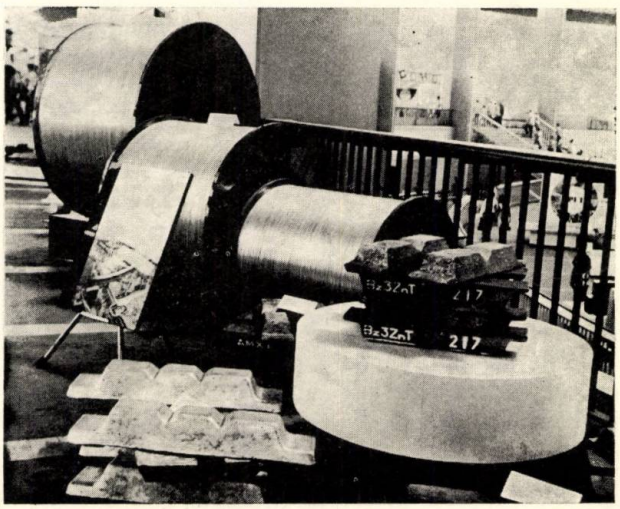
Analiza pentru: $C_{12}H_7O_3SHgCl$	(M = 467,29)
	Hg, %
Calculat	42,92
Găsit	42,51

Datorită apariției unei grupări cu puternic efect inductiv, prin oxidarea atomului de sulf din poziția 10 a nucleului fenoxatiinic, sarea dublă (X) se descompune — cum era de așteptat — mai energic sub influența cuprului decît compusul (III).

Bibliografie

1. Makarova, L. G. și Nesmeianov B, În: Metodi elementoorganiceskoi himii-Hg. Izd. Nauka, Moscova, 1965, p. 7.
2. Nobis, J. F., Blardinelli, A. J. și Blaney, D. J. În: J. Am. Chem. Soc., **76**, nr. 9, 1953, p. 3 384.
3. Nobis, J. F. și Burske, N. W. În: J. Am. Chem. Soc., **76**, 1954, p. 3 034.
4. Eidt, S. H. În: Iowa State Coll. J. Sci., **31**, 1957, p. 397.
5. Gilman, H., van Ess, M. W., Willis, H. B. și Stuckwische, C. G. În: J. Am. Chem. Soc., **62**, 1940, p. 2 606.
6. Maior, O. În: Analele Universității București, **14**, 1965, p. 109.

◇ ◇ ◇



EREN 1969
Un aspect din cadrul sectorului industriei chimice.

I. Moldovan, Marinela Man, V. Jurcovanu şi Ana Popescu

O nouă metodă de obţinere a tripolifosfatului de sodiu pe linia extracţiei acidului fosforic cu solvenţi organici

Progresele realizate în ultimii ani în domeniul chimiei industriale a fosforului, dar mai ales a derivaţilor săi, sînt în strînsă legătură cu dezvoltarea rapidă a industriei moderne de detergenţi, care conţin între 30 şi 50% fosfaţi alcalini condensaţi, în special tripolifosfat de sodiu. Acesta complexează cationii care produc duritatea apei şi are o acţiune sinergetică asupra puterii de spălare a agenţilor tensioactivi.

Numeroasele studii întreprinse recent privesc îmbunătăţirea tehnologiilor de fabricaţie existente, precum şi stabilirea altora noi, care să permită obţinerea de tripolifosfat de sodiu de calitatea cerută. Aceasta se realizează în unităţi industriale moderne, de capacităţi mari, care ajung pînă la 100 000 t/an $Na_5P_3O_{10}$.

În ultima vreme, producţia tripolifosfatului de sodiu se caracterizează prin fabricarea unui număr mare de calităţi, în medie 10—20, dar pot ajunge pînă la 60 de asemenea sorturi, diferenţiate între ele prin granulometrie, conţinutul din cele două tipuri cristaline, conţinutul în apă, viteza de hidratare şi altele. Aceasta este determinată de perfecţionarea metodelor de fabricare a detergenţilor, care pînă nu demult utilizau tripolifosfat de sodiu monoclinic, stabil la temperatură joasă, care se hidratează încet. În prezent, dimpotrivă, pentru a obţine cît mai repede posibil o viscozitate constantă a suspensiei de detergenţi, este necesar ca tripolifosfatul de sodiu să conţină o cantitate mai mare din forma stabilă la temperatură ridicată, de asemenea monoclinic, care însă se hidratează repede. La fabricarea industrială a sărurilor de fosfor, se utilizează în marea majoritate acidul fosforic termic, datorită conţinutului său scăzut de impurităţi, în comparaţie cu acidul fosforic de cale umedă. Astfel, în ţările unde energia electrică este ieftină, iar roca fosfatică uşor accesibilă, ca, de exemplu, în Statele Unite, circa 90% din acidul fosforic termic se foloseşte la fabricarea fosfaţilor tehnici şi mai puţin de 10% din acidul de cale umedă. În contrast cu această situaţie, într-o serie de ţări din Europa, ca, de exemplu: Franţa, Anglia, Republica Federală a Germaniei, Belgia, datorită preţului de cost mai scăzut al acidului fosforic de cale umedă, acesta constituie materia primă de bază.

Utilizarea acestui acid a fost precedată de studii intense privind stabilirea condiţiilor de eliminare a impurităţilor, ca, de exemplu: SO_4, F, SiO_2, Fe, Al, Ca, Mg, substanţe organice care însoţesc întotdeauna acidul fosforic de cale umedă, în cantitate ce depinde de natura rocii fosfatice.

Diversele procedee cunoscute se deosebesc între ele în special prin modul cum purifică acidul, respectiv cum obţin o soluţie de ortofosfaţi de sodiu de puritate mare, precum şi prin caracteristicile constructive ale utilajelor de uscare şi concentrare.

Teoretic, pentru purificarea acidului există două căi, ambele aplicate industrial în instalaţii de capacităţi mari, peste 25 000 t/an P_2O_5, şi anume: metoda de precipitare-filtrare a impurităţilor în mai multe trepte, pentru a obţine un *p*H şi o concentraţie corespunzătoare separării acestora, iar a doua prin cristalizare, cu formarea fosfatului acid de amoniu şi sodiu solid, impurităţile reziduale fiind reţinute de soluţia-mamă.

În dezvoltarea sa, procesul de fabricare a tripolifosfatului de sodiu a întîmpinat multe dificultăţi, mai ales atunci cînd prima fază a procesului — purificarea — se realizează după prima variantă, care este cea mai răspîndită. Dintre acestea se menţionează:

— precipitare-filtrare în mai multe trepte cu reactivi relativ scumpi;

— îndepărtarea impurităţilor este incompletă şi, în consecinţă, calitatea produsului este inferioară celui obţinut din acid termic;

— condiţii limitate şi controlate strict de precipitare, în vederea obţinerii unei suspensii uşor filtrabile;

— restricţii în selecţionarea rocilor fosfatice folosite la obţinerea acidului, care trebuie să conţină o cantitate minimă de impurităţi.

În cele ce urmează se vor prezenta pe scurt procedeele cele mai importante de fabricare a tripolifosfatului de sodiu.

Procedeul ENCK

Aplicat într-o instalaţie industrială în apropiere de Rotterdam, procedeul s-a verificat de cîţiva ani cu rezultate satisfăcătoare. Acidul fosforic cu 32% P_2O_5, obţinut din fosforită de Maroc, preferată din cauza conţinutului său scăzut în impurităţi, se concentrează pînă la 54% P_2O_5 într-un concentrator cu arzător scufundat. Purificarea acidului se realizează prin

precipitarea fluosilicatului de sodiu cu carbonat, care se separă prin filtrare discontinuă pe filtre-presă, la temperatura ambiantă, soluția limpede este tratată apoi cu carbonat de bariu și cărbune activ la 80°C. După filtrare, are loc neutralizarea cu sodă calcinată, cu formarea în soluție a unui amestec de fosfat monosodic și disodic, în raport molar de 1 la 2. Aceasta este apoi evaporată într-un tambur rotativ, după care amestecul de cristale se calcinează la 370°C într-un cuptor rotativ.

Procedeul UCB-St. Gobain

Această metodă se pare că este cel mai des aplicată, instalații după acest procedeu funcționînd în Europa, Asia, Japonia, S.U.A. Ca materie primă se folosește acidul fosforic de cale umedă, defluorurat și purificat în mai multe trepte de metalele grele. Neutralizarea, care trebuie controlată cu mare atenție, produce precipitarea aluminiului, fierului, magneziului, care se îndepărtează prin filtrare în două trepte. Desulfatarea se realizează prin adaos de carbonat de bariu, concomitent cu decolorarea soluției cu cărbune activ.

Soluția limpede de la neutralizare se concentrează în concentratoare cu efect multiplu, cînd are loc și precipitarea urmelor de impurități ce se separă la această treaptă a procesului. Soluția concentrată se evaporă într-un atomizor, după care deshidratarea are loc într-un calcinator rotativ încălzit cu păcură sau gaze naturale. După unele perfecționări recente, atomizarea, uscarea și calcinarea au loc concomitent într-un turbocalcinator.

Procedeul Giulini-Zahn

Nu au fost publicate date suficiente în legătură cu specificul procedeului, în special pentru faza de purificare a acidului fosforic, dar se știe că neutralizarea în două vase îngroșătoare așezate în cascadă și încălzite permite realizarea acesteia în mod continuu. După filtrare, soluția limpede se concentrează și se filtrează din nou. În continuare, se evaporă la sec prin stropire într-un turn, se calcinează într-un cuptor rotativ, se răcește și apoi se ambalează în saci.

Procedeul Monsanto-Ballestra

Noul procedeu, pus la punct de o firmă din S.U.A. în colaborare cu una din Italia, se deosebește esențial de cele de mai înainte prin aceea că folosește ca materie primă pentru obținerea tripolifosfatului de sodiu hidratat, trimetafosfatul de sodiu și soluție concentrată de hidroxid de sodiu. Reacția de bază a procesului este următoarea:

$$(NaPO_3)_3 + 2NaOH + 6H_2O \rightarrow Na_5P_3O_{10}\cdot 6H_2O + \\ + H_2O + \text{căldură}$$

Printr-un control riguros al temperaturii și al conținutului de solide, se poate obține o suspensie de tripolifosfat ce poate fi ușor uscată prin stropire. Datorită viscozității sale mici, conținutul în solide este mare și, în consecință, crește mult capacitatea uscătorului.

Procedeul Nissan

După această metodă, acidul fosforic de cale umedă se tratează cu hidroxid de sodiu sau carbonat, var și hidrosulfit de sodiu. Soluția este trecută apoi succesiv în turnuri cu anioniți și cationiți, după care se usucă prin stropire și apoi se calcinează. Pe lîngă materiile prime obișnuite, sînt necesare în plus sodă caustică și amoniac, pentru regenerarea rășinilor schimbătoare de ioni.

Procedeul Central Glass

Acest procedeu aplică cea de-a doua cale de purificare a acidului, și anume cristalizarea, impuritățile rămînînd în soluția-mamă. În principiu, acidul fosforic cu 30% P_2O_5 se neutralizează cu amoniac pînă la un *p*H corespunzător formării fosfatului monoamoniacal. O serie de impurități, cum ar fi Fe, Al, F precipită și sînt îndepărtate prin centrifugare. Soluția limpede este tratată cu hidroxid de sodiu în proporție 1 mol Na_2O la 1 mol P_2O_5, cu formarea cristalelor de $NaNH_4HPO_4 \cdot 4H_2O$ ce se separă de soluția-mamă. Apoi, acestea se dizolvă în soluție 2/3 M de NaOH, după care se trece în coloana de distilare, unde amoniacul este recuperat sub formă de gaz ce se recirculă, cu obținerea unei soluții de ortofosfați în amestec, conform ecuației:

$$3NaNH_4HPO_4 + 2NaOH = 2Na_2HPO_4 + NaH_2PO_4 + \\ + 3NH_3 + 2H_2O \qquad (1)$$

Din coloana de distilare, soluția de ortofosfați se usucă într-un uscător prin pulverizare, cînd are loc parțial și deshidratarea-condensarea, conform următoarelor reacții:

$$(2Na_2HPO_4 + NaH_2PO_4)\ \text{soluție} \rightarrow \\ 2(Na_2HPO_4 + NaH_2PO_4)\ \text{solid} \rightarrow \qquad (2) \\ Na_4P_2O_7 + 1/2\ Na_2H_2P_2O_7 + 3\tfrac{1}{2}\ H_2O$$

Produsul semicalcinat astfel obținut este încălzit apoi cu o cantitate corespunzătoare de vapori de apă pînă la deshidratarea finală.

Datorită condensării parțiale în prima fază a procesului, în calcinatorul propriu-zis nu se produce aglomerare, obținîndu-se astfel un produs calitativ superior.

În vederea reducerii inconvenientelor arătate privind purificarea acidului fosforic, s-a studiat o nouă cale de obținere a amestecului de ortofosfați necesar fabricării tripolifosfatului de sodiu, pe linia extracției cu solvenți.

Deși în industria organică și petrochimică se folosesc curent solvenții pentru fabricarea diverselor produse, întrebuințarea lor economică în industria anorganică s-a extins în ultimii ani, la început la extracția uraniului și ulterior la obținerea metalelor din soluție și a acizilor și sărurilor solubile în apă. Pe această linie prezintă un interes practic obținerea acidului fosforic concentrat, concomitent cu purificarea lui avansată, din soluții care conțin diferite săruri și, în special, din soluția rezultată la atacul fosforitelor naturale de calitate inferioară cu diverși acizi minerali.

Tabela 1

Produsul	Analiza chimică, %								
	P_2O_5	SO_4	CaO	F	Fe_2O_3	Al_2O_3	*n*-butanol	H_2O	d_{20}
Acid fosforic brut	26,6	1,98	0,16	1,98	0,33	0,49	—	—	1,3
Extract organic	9,5	0,49	lipsă	0,16	0,016	0,008	66,5	20,2	0,915

Aplicarea extracției lichid-lichid a acidului fosforic de cale umedă, utilizînd solvenți polari parțial miscibili cu apa, realizează purificarea avansată a acidului indiferent de conținutul de impurități prezente în acesta, dat fiind cunoscut faptul că numai acidul fosforic se dizolvă selectiv în solvent, nu și fosfații de fier, aluminiu, sulfatul de calciu, fluosilicatul de sodiu.

Concentrația la echilibru a acizilor în faza organică, respectiv capacitatea de dizolvare a solventului, crește o dată cu constanta dielectrică a acestora, pe primul loc situîndu-se alcoolul amilic terțiar și *n*-butanolul.

Lucrări de laborator

Noul procedeu studiat se bazează pe insolubilitatea fosfaților alcalini în solventul organic, aceștia cristalizînd o dată cu neutralizarea extractului H_3PO_4 *n*-butanol — apă cu carbonat sau hidroxid de sodiu.

Purificarea extractului fosforic de cale umedă cu circa 28% P_2O_5 cu *n*-butanol, s-a realizat într-o instalație-pilot cu o capacitate de 300 t/an P_2O_5 în două extractoare de tip amestecător-decantor legate în serie, fiecare cu patru unități.

Lucrînd la un raport volumetric solvent: acid cuprins între 2—2,4:1 valori rezultate din diagrama de echilibru H_3PO_4 — *n*-butanol — apă, s-a obținut extractul organic, a cărei compoziție este prezentată în tabela 1.

Atît acidul sulfuric, cît și cel fluosilicic, deși cu coeficienți de distribuție mai mici, se extrag în *n*-butanol o dată cu acidul fosforic.

Deoarece obținerea tripolifosfatului de sodiu reclamă un conținut cît mai mic de acești cationi, îndepărtarea lor se realizează ușor înainte de neutralizarea cu sodă calcinată. În acest scop se folosește carbonat de sodiu sau potasiu pentru precipitarea fluorului și oxid sau carbonat de calciu pentru ionul SO_4. Precipitatul sub formă de granule se separă ușor, randamentele de purificare fiind în instalația-pilot de peste 92%. Extractul organic conține în acest caz maximum 0,045% SO_4 și 0,01% fluor.

Neutralizarea acestei faze organice, formată din H_3PO_4 *n*-butanol-apă, cu sodă calcinată solidă în proporție stoichiometrică conform ecuației (3), duce la forma amestecului de ortofosfați, ce se separă în faza apoasă sub form aunei suspensii de cristale, datorită insolubilității lor în *n*-butanol:

$$3H_3PO_4 + 5/2\ Na_2CO_3 = NaH_2PO_4 + 2Na_2HPO_4 + 5CO_2 + 2H_2O \quad (3)$$

Timpul și temperatura necesare desăvîrșirii reacției sînt de 60 min și respectiv de 50—70°C. Compoziția chimică a celor două straturi este redată în tabela 2.

Tabela 2

Compoziția, %	Faza organică	Faza apoasă
NaH_2PO_4	urme	18,7
Na_2HPO_4	urme	41,5
H_2O	8,1	38,2
n-butanol	91,8	0,025
*p*H	6,0	7,5
d_{20}	0,816	—
Na_2O/P_2O_5	—	1,667

Conținutul scăzut de butanol în suspensia de cristale se datorește acțiunii de salifiere a fosfaților dizolvați la saturare.

După uscarea completă a fazei apoase, cristalele rezultate se omogenizează concomitent cu măcinarea, după care se calcinează.

Tripolifosfatul de sodiu se formează prin deshidratarea intramoleculară a amestecului de fosfat disodic — fosfat monosodic în raport molar 2:1, reacția avînd loc în etape, cu formare de produse intermediare, corespunzînd diferitelor temperaturi de încălzire progresivă.

Studiile efectuate cu ajutorul analizei termodiferențiale, difracției de raze X și analizei cromatografice, în scopul stabilirii mecanismului de reacție, au arătat că la formarea tripolifosfatului au loc următoarele reacții principale:

$$2Na_2HPO_4 \cdot 2H_2O \xrightarrow{200°C} Na_4P_2O_7 + 5H_2O \quad (4)$$

$$2(NaH_2PO_4 \cdot Na_2HPO_4) \xrightarrow{200°C} Na_2H_2P_2O_7 + Na_4P_2O_7 + 2H_2O \quad (5)$$

$$2\ Na_4P_2O_7 + Na_2H_2P_2O_7 \xrightarrow{450°C} 2\ Na_5P_3P_{10} + H_2O \quad (6)$$

După cum se vede, amestecul de ortofosfați pierde 2/3 moli apă de constituție, atunci cînd este încălzit la 200—210°C, cu formarea cristalelor de $Na_4P_2O_7$ și o fază amorfă, formată în majoritate din $Na_2H_2P_2O_7$, precum și din impurități de fosfați orto-, piro-, tri- și metaciclici. Încălzind mai departe la 250—450°C, se elimină mai multă apă de constituție, pirofosfatul reacționînd în continuare cu faza amorfă, cu formarea tripolifosfatului.

Mecanismul reacției de formare a tripolifosfatului, stabilit pe diferite căi, este următorul:

$$HPO_4^{2-} + HP_2O_7^{3-} \rightarrow P_3O_{10}^{5-} + H_2O \quad (7)$$

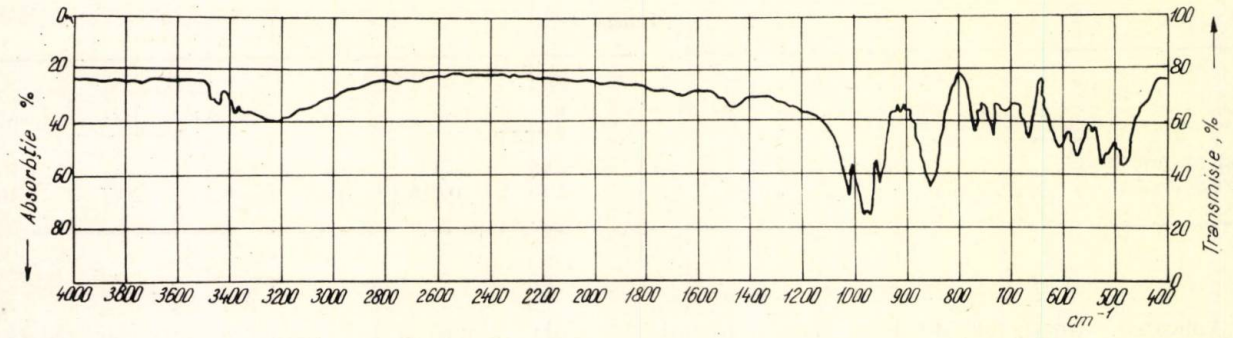


Fig. 1.

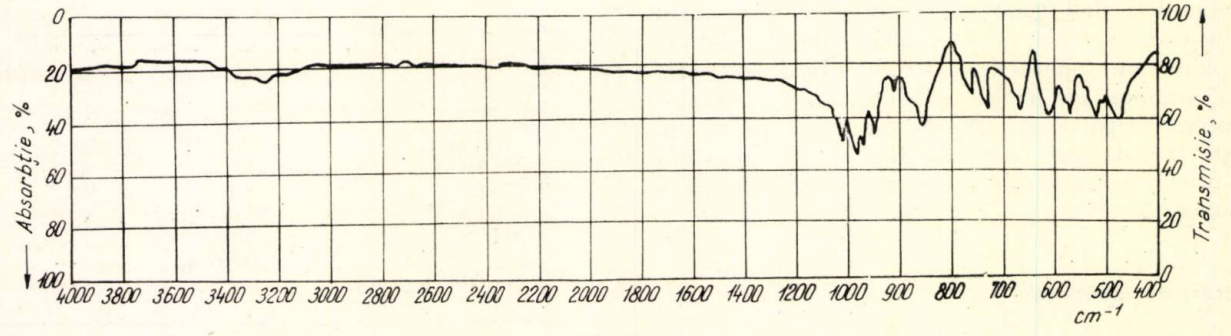


Fig. 2.

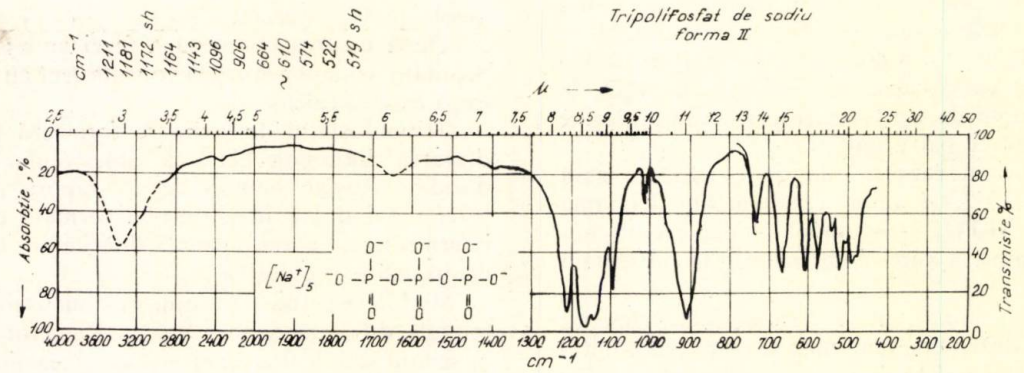


Fig. 3.

Această reacție are loc la interfața fazei cristal-amorf. Echilibrul mobil dintre apă și ionii fosfatului condensat menține o suprafață a ortofosfaților la dispoziția reacției (7), acesta fiind mecanismul ce explică influența favorabilă a apei asupra formării TPPS.

În urma încercărilor efectuate, cu amestecul de ortofosfați obținut din extractul organic, așa cum s-a arătat, privind influența unor parametri esențiali pentru faza de calcinare, s-au stabilit ca optime următoarele condiții:

— titru metalic 1,660;

— temperatură 375—400°C;

— timp 30—45 min.

În tabela 3 se prezintă caracteristicile fizico-chimice ale TPPS obținut după noua tehnologie, în comparație cu cel realizat într-o unitate industrială, ce aplică metoda clasică de purificare.

Tabela 3

Componenți, %	TPPS laborator	TPPS industrial
TPPS	91—93	91±2
P_2O_5 total	56,8—57,3	56±0,8
Sulfați ca Na_2SO_4	0,4—0,6	3,5±0,5
Fe maxim	0,002—0,004	0,005
Densitate	0,61	0,5—0,75
*p*H soluție apoasă 1%	9,5	9,5±0,1
Insolubil în apă	0,05	sub 0,11
As_2O_3 maxim	lipsă	0,003
F	0,12—0,2	nu se determină
$Na_4P_2O_7$	0,7—8,5	nu se determină

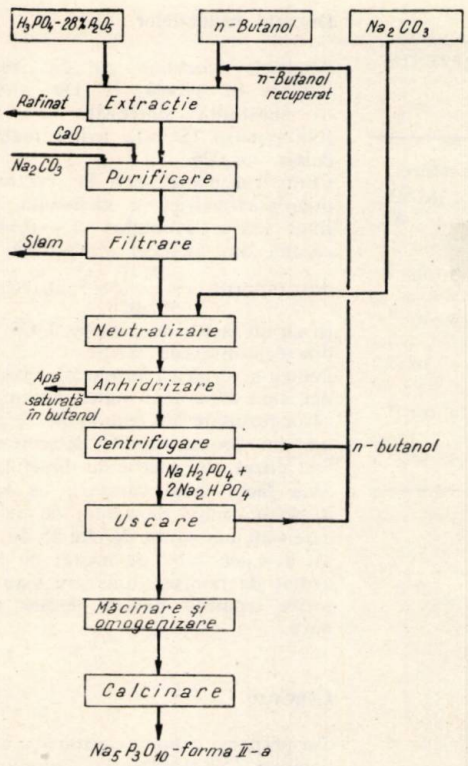


Fig. 4.

În figurile 1, 2 și 3 se prezintă spectrele în infraroșu ale TPPS obținut în laborator, industrial și produs pur forma II.

Concluzii

— Datele obținute arată că aplicînd noua metodă de purificare a acidului fosforic cu solvenți și obținerea amestecului de ortofosfați de sodiu prin neutralizarea directă a fazei organice, permite realizarea unui produs calitativ superior în ceea ce privește conținutul de impurități.

— Randamentul de valorificare a P_2O_5 este mai mare decît cel realizat prin metoda clasică de purificare.

— Pierderile de solvent nu depășesc 5 kg pe tona de produs și pot fi reduse sub această limită.

— În figura 4 se prezintă schema procesului de obținere a tripolifosfatului de sodiu.

Bibliografie

1. * * * În: Phosphorus and Potassium, nr. 26, 1966, p. 27–30.
2. Iharnisch, In., În: Chim. Ind. **98**, nr. 2, 1967, p. 238–241.
3. * * * În: Phosphorus and Potassium, nr. 28, 1967 p. 24–26.
4. Edwards, J. W. și Herzog, A. H. În: J. Amm. Chem. Soc. nr. 14, 1957, p. 3 467–3 480.
5. Samoilă, I. și Apreotesei, V. În: Rev. Chim., **17**, nr. 9, 1966 p. 537–541.
6. Moldovan, I. Man, M. Brevet R.S.R., dos. nr. 54075/968,

SCURTE COMUNICĂRI

Vera Cosma: **O nouă metodă semimicrogravimetrică pentru dozarea nichelului**

În lucrarea de față se prezintă o metodă semimicrogravimetrică de dozare a nichelului sub forma unei combinații complexe cu orto-phenilendiamina (o-phen): $[Ni(ophen)_2]$ $(SCN)_2$.

Se cunosc combinații analoge cu ionul sulfat, cum sînt $[Ni(o\text{-}phen)_2]$ SO_4 [1] și $[Ni(o\text{-}phen)_4]$ SO_4 [2]. Pentru dozarea gravimetrică a nichelului s-au mai utilizat o serie de săruri sau complecși organici ca, de exemplu: oxalatul, tiocianatul de tetrapiridin-nichel [3], antranilatul de nichel [4], 5-bromantranilat [5], 3-aminonaftoat [6], nichelsalicilaldehida [7], nichelsalicilaldoxima [8], oxinat [9], alfa-nitrosobeta-naftilamina [10], nicheldimetilglioxima [11, 12].

Partea experimentală

Pentru sinteza substanței s-au utilizat:

1) azotat de nichel soluție 20%, produs „Reactivul" p.a.;

2) tiocianat de amoniu soluție 80 g/l, produs „Reactivul" p.a.;

3) orto-phenilendiamină soluție apoasă 1%, produs Chinoin-Budapest puriss. Peste soluția de azotat de nichel se adaugă o soluție apoasă proaspăt preparată de orto-phenilendiamină (purificată la rece cu cărbune animal) [13]. Se obține o coloratie albastră-azurie, datorită formării compusului $[Ni(o\text{-}phen)_2]$ $(NO_3)_2$. Agitînd continuu, se adaugă soluția de tiocianat de amoniu. Se obține un precipitat de culoare violet deschis de $[Ni(o\text{-}phen)_2]$ $(SCN)_2$.

Tabela 1

ANALIZA CHIMICĂ A COMBINAȚIEI $[Ni\ (o\text{-}phen)_2]$ $(SCN)_2$

NICHEL

Substanța luată pentru analiză, g	Nichel dimetilglioximă, g	Nichel obținut, % gr.	Nichel calculat, % gr.
0,2040	0,1504	14,97	15,01
0,1003	0,0770	14,97	

TIOCIANAT

Substanța luată pentru analiză, g	AgSCN obținut, g	$BaSO_4$ obținut, g	SCN^- obținut, % gr.	SCN^- calculat, % gr.
0,0707	0,0600	–	29,69	29,70
0,1127	0,0956	–	29,69	
0,00921	–	0,1091	29,47	

AZOT

Probă supusă analizei, g	Azot obținut, % gr.	Azot calculat, % gr.
0,1207	21,56 21,60	21,49
0,0594	21,38 21,18	

Tabela 2

REZULTATELE DETERMINĂRILOR EFECTUATE CU METODA PROPUSĂ ÎN PREZENTA LUCRARE

PROBA 1 $Ni(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$

Nichel în probă, mg	$[Ni(o\text{-}phen)_2](SCN)_2$ cîntărit, mg	Nichel găsit, mg	Eroare absolută E_A, mg	Eroare relativă, $E_R\% - 100\frac{E_A}{X}$
14,00	95,4	13,99	$-7 \cdot 10^{-3}$	$-5 \cdot 10^{-2}$
	94,5	13,86	$+12,5 \cdot 10^{-2}$	$+9 \cdot 10^{-1}$
	95,3	13,97	$+7 \cdot 10^{-3}$	$+5 \cdot 10^{-2}$
	95,2	14,06	$-7,6 \cdot 10^{-2}$	$-5 \cdot 10^{-1}$
	95,7	14,03	$-5,1 \cdot 10^{-1}$	$-3 \cdot 10^{-1}$

$\overline{X} = 13,98$ mg

$$s_{\overline{x}} = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^{n} (\overline{X} - X)^2}{n(n-1)}} = 3,47 \cdot 10^{-2}$$

$K = 4$; $P = 95\%$; $t = 2,78$

$13,98 - 2,78 \cdot 3,47 \cdot 10^{-2} < 14,00 < 13,98 + 2,78 \cdot 3,47.10^{-2}$

$13,88 < 14,00 < 0\ 14,9$

PROBA 2 $Ni(NO_3)_2 \cdot 6H_2O + KNO_3$

Nichel în probă, % g	Nichel găsit, g	Eroare absolută E_A, g	Eroare relativă, $E_R\% = 100 - \frac{E_A}{X}$
10,75 10,77	10,737	$-3 \cdot 10^{-3}$	$-2 \cdot 10^{-2}$
	10,707	$+2,7 \cdot 10^{-3}$	$+2 \cdot 10^{-1}$
	10,805	$-7,1 \cdot 10^{-3}$	$-7 \cdot 10^{-1}$
	10,619	$+11,5 \cdot 10^{-3}$	$+ \cdot 10^{-1}$
	10,805	$-7,1 \cdot 10^{-3}$	$-7 \cdot 10^{-1}$

$\overline{X} = 10,734$; $s_{\overline{X}} = 3,46.10^{-2}$

$K = 4$; $p = 95\%$; $t = 2,78$

$10,734 - 2,78 \cdot 3,46 \cdot 10^{-2} < 10,76 < 10,734 + 2,78 \cdot 3,46 \cdot 10^{-2}$

$10,638 < 10,76 < 10,830$

Precipitarea este completă după 4—5 min. Atît phenilendiamina, cît şi rodanura de amoniu se adaugă în cantităţi de trei ori stoichiometric necesare faţă de nichelul prezent.

Precipitatul se filtrează la trompă pe un creuzet de porţelan Dr. König 1 C 2, cu placă filtrantă, se spală cu alcool etilic ce conţine 5 ml o-phen 1% şi 1 g NH_4SCN la 100 ml soluţie de spălare, iar pe urmă cu eter. Uscarea se face într-un exicator cu vid.

$[Ni(o\text{-}phen)_2](SCN)_2$ se prezintă la microscop sub forma unor cristale cubice de culoare violet deschis. Ele sînt solubile în alcool etilic, dar insolubile în $CHCl_3$, în CCl_4 şi în benzen.

Substanţa obţinută a fost supusă analizei chimice. Nichelul s-a determinat gravimetric cu dimetilglioxină, iar ionul tiocian s-a determinat în două feluri: a) sub formă de AgSCN şi b) după oxidare cu apă de brom, sub formă de $BaSO_4$. Pentru dozarea azotului s-a făcut mineralizarea substanţei prin metoda Kjeldahl, cu un amestec format din 1 g acid molibdenic, 1 g zinc pulbere, 5 g persulfat de potasiu şi 10 ml acid sulfuric concentrat, iar pentru dozarea amoniacului s-a utilizat aparatul Parnas Wagner [14, 15].

Discuţia rezultatelor

Analizele efectuate au dat rezultatele indicate în tabela 1. De aici reiese că substanţa sintetizată are formula $[Ni(ophen)_2]$ $(SCN)_2$, avînd masa moleculară 391,026.

Compusul poate servi la dozarea semimicrogravimetrică a nichelului, factorul fiind foarte avantajos (f = 0,1466). El rezultă din factorul gravimetric obţinut din raportul $\frac{58,71}{391,026} = 0,1501$, înmulţit cu un factor de corecţie 0,977 rezultat din determinările făcute.

Pentru a verifica reproductibilitatea metodei, s-au făcut mai multe determinări ale căror rezultate sînt date în tabela 2. Nichelul din proba supusă determinărilor a fost dozat gravimetric cu dimetilglioximă. S-au făcut două categorii de încercări: a) pe o soluţie de azotat de nichel, din care s-au luat probe de cîte 25 ml, şi b) pe un amestec solid de azotat de nichel şi azotat de potasiu, din care s-au cîntărit probe separate pentru fiecare determinare.

Concluzii

S-a preparat o nouă combinaţie a ionului complex $[Ni(o\text{-}phen)_2]^{2+}$. Compusul sintetizat $[Ni(o\text{-}phen)_2]$ $(SCN)_2$ poate servi la dozarea semimicrogravimetrică a nichelului în cantităţi de ordinul centigramelor.

Metoda este rapidă (60—80 min) şi uşor de aplicat.

1. Cernătescu, R. şi Papafil, M. În: Ann. Sci. Univ. Jassy, **18**, 1933, p. 404, 412.
2. Gmelins „Handbuch -Nickel -Teil C, Lieferung 1", ed. 8, Verlag Chemie, Weinheim, 1968, p. 197.
3. Spacu, G. şi Dick, J. În: Z. Annal. Chem., **71**, 1927, p. 442.
4. Funk, H. şi Ditt, M. În: Z. Anal. Chem., **93**, 1933, p. 241.
5. Shennan, R. J. În: J. Soc. Chem. Ind., **61**, 1942, p. 164; C.A. 10954, 1943.
6. Shennan, R. J. şi Smith, W. Analyst, **61**, 1936, p. 395.
7. Duke, F. R. În: Ind. Eng. Chem. Anal. Ed. 16, 1944, p. 750.
8. Biefeld, L. P. şi Howe, D. E. În: Ind. Eng. Chem. Anal. Ed. 11, 1939, p. 251.
9. Kroupa, E. În: Mikrochim Acta, **3**, 1938, p. 306.
10. Guha-Sircar şi Bhattacharjee. În: J. Ind. Chem. Soc., **18**, 1941, p. 155; C.A. (I). (II) 1941, p. 7 869.
11. Tschugaeff, L. În: Ber. **38**, 1905, p. 2 520.
12. Bruncke, O. În: Z. Angew. Chem., **20**, 1907, p. 834, 1 844.
13. Welcher, F. „Organic Analytical Reagents, **II**, fourth printing, Van Nostrand Co, S.U.A., 1962, p. 430.
14. Beythien, A. şi Diemair, W. „Laboratoriumsbuch für den Lebensmittelchemiker", ed. 7, Verlag Th. Steinkopf Dresden, 1957, p. 5.
15. Rauscher, K. „Untersuchung von Lebensmittel", ed. 1954, Band I., Fachbuchverlag Leipzig, p. 66.

I. Barbu, Gabriela Reinhorn, Emilia Corciovei*

STUDIUL PRODUSELOR CHIMICE OBȚINUTE LA FABRICAREA COCSULUI BRICHETE PRIN PROCEDEUL ICEM

Economicitatea producerii cocsului depinde de prețul de cost al materiei prime (cărbunele), de cheltuielile de prelucrare și de mărimea recuperărilor ce se obțin prin valorificarea produselor chimice ale cocsificării, precum și de valorificarea energetică sau chimică a gazului de cocserie epurat.

În mod obișnuit, în cocseriile clasice, se socotește că rentabilitatea producerii cocsului este asigurată, în cazul în care cocsul plătește materia primă (cărbunele), toate celelalte cheltuieli (regie, salarii, amortizări, acumulări), fiind acoperite de veniturile realizate la desfacerea produselor chimice ale cocsificării.

Din această cauză, studiul produselor chimice ce se obțin în cadrul unui proces tehnologic de cocsificare nou se impune ca necesar, pentru a se putea lămuri valabilitatea economică a acestui proces și din acest punct de vedere.

În acest sens, în lucrarea de față se prezintă rezultatele esențiale obținute prin studierea randamentelor și a caracteristicilor produselor chimice obținute la fabricarea cocsului brichete din cărbuni necocsificabili, prin procedeul ICEM [1].

Determinările de randamente și captarea produselor chimice (gudron, apă amoniacală, benzen, gaz) s-au efectuat atît într-un pilot de cocsificare pentru 100 kg șarjă, cît și într-o instalație de captare a gudronului, la pilotul de cocsificare de 1 000 kg șarjă.

Pilotul de cocsificare pentru 100 kg șarjă, alcătuit dintr-un cuptor de cocsificare și o instalație completă de captare a produselor chimice, a fost conceput și proiectat pe baza datelor din literatura de specialitate, reproducînd condițiile de lucru ale cocseriilor moderne [2—4].

În figura 1 este prezentat schematic fluxul tehnologic al acestui pilot.

Instalația se compune dintr-un cuptor electric cu silite *1*, șarja fiind cocsificată într-o retortă de oțel *2*, perfect etanșă. Gazele fierbinți, la 800—900°C, trec în instalația de captare, unde, în prima etapă, se condensează parțial gudronul și apa amoniacală într-un colector *3* și în răcitorul tubular *4*, de unde gazele cu o temperatură de circa 30°C trec printr-un cîmp electrostatic de înaltă tensiune și înaltă frecvență în două electrofiltre *5*, legate în paralel. În această treaptă de captare se condensează particulele cele mai fine de gudron care nu s-au reținut în condensările anterioare și au rămas în gaz sub formă de ceață. Gazul trece apoi, liber de gudron și apă, în restul instalației, pentru separarea amoniacului și a benzenului. Pentru aceasta gazul care intră în turnurile de absorbție *6*, umplute cu inele Raschig, este stropit cu acid sulfuric ($d = 1{,}141$) și se obține sulfat de amoniu în soluție diluată. În continuare, gazul trece prin răcitorul final *7*, benzenul reținîndu-se în ultimele două turnuri *8*, umplute tot cu inele ceramice, peste care gazul circulă în contracurent cu uleiul solar, folosit ca mediu absorbant. Gazul astfel epurat trece prin contoare indicatoare *9*, parțial într-un gazometru *10* și parțial la faclă.

Instalația este prevăzută cu rezervoare *11* și pompe de recirculare a uleiului solar *m*, recipiente pentru acidul sulfuric *12* și transformator — redresor de înaltă tensiune pentru alimentarea electrofiltrelor *13* și este astfel dimensionată încît pierderile de presiune sînt mici și gazul poate trece singur prin instalație, datorită presiunii dezvoltate la cocsificare, fără vreun mijloc de aspirație special.

Pentru o bună funcționare, instalația a fost construită etanș, cu închideri metal pe metal, închideri hidraulice, manometre cu apă pe întregul flux și faclă de scurtcircuitare a instalației de captare.

Pentru captarea unor cantități mai mari din principalul produs chimic ce trebuie caracterizat îndeaproape pentru valorificare — gudronul —, s-a construit o instalație aferentă cuptorului-pilot de cocsificare de 1 000 kg șarjă.

După cum se vede în schema din figura 2, gazele care ies din camera de cocsificare *1* trec printr-o coloană suitoare în colector *2* (barilet), unde sînt stropite, cu apă amoniacală recirculată *a*. Colectorul

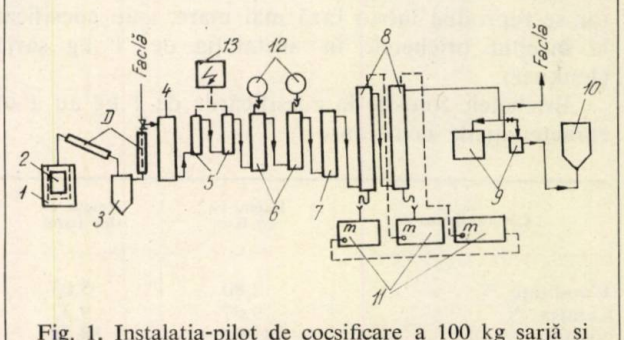


Fig. 1. Instalația-pilot de cocsificare a 100 kg șarjă și captare a produselor chimice.

* La efectuarea acestor lucrări au mai contribuit chim. Rahela Hirsch și chim. Paula Goga.

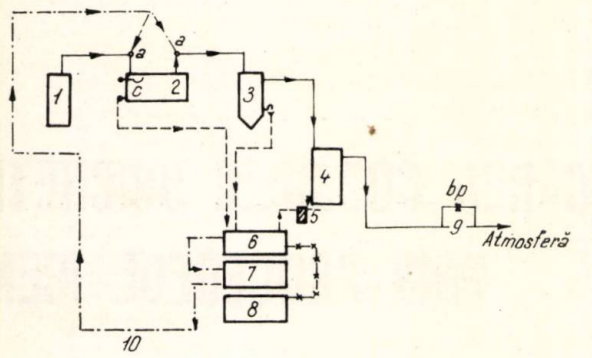


Fig. 2. Instalaţia-pilot de captare a gudronului la pilotul de cocsificare a 1 000 kg şarjă.

este prevăzut cu închideri hidraulice şi clapetă *c*, pentru scurtcircuitarea instalaţiei de captare în momentul înfurnării şarjei. Gazele răcite la circa 80°C, la ieşirea din barilet, trec printr-un separator de picături *3* şi intră într-un răcitor tubular *4* cu închizător hidraulic *5*, de unde, cu o temperatură de 30—35°C, sînt absorbite de o suflantă *9* cu palete şi refulate în atmosferă. Menţinerea depresiunilor în instalaţie se realizează prin reglarea debitului gazelor, cu ajutorul by-passului montat în paralel cu suflanta, *bp*. Lichidele condensate ce se obţin la barilet, separatorul de picături şi la răcitorul tubular intră în decantorul *6*. Apa amoniacală ce se separă aici trece în rezervorul *7*, iar gudronul în rezervorul *8*. Pentru recircularea apei amoniacale, instalaţia este dotată cu o pompă adecvată *10*.

În experimentările efectuate, s-au folosit brichete obţinute în staţia de pregătire a pilotului de 1 000 kg şarjă, cu dimensiunile 56 × 41 × 29 mm, din cărbune necocsificabil, huilă de gaz, semicocs şi 13% smoală.

Întrucît problemele ridicate de balanţa lianţilor disponibili pentru fabricarea cocsului brichete ICEM impun folosirea a doi sau mai mulţi lianţi de origine diferită, influenţa acestora asupra randamentelor şi caracteristicilor produselor chimice a fost cercetată prin cocsificarea brichetelor produse din diferite reţete în care s-au folosit atît smoală, cît şi bitum.

Pe baza datelor obţinute la studierea reţetelor optime de fabricaţie a cocsului brichete folosind doi lianţi, s-a lucrat cu brichete fabricate cu 9% smoală, rezultată din însuşi procesul de fabricare a cocsului brichete cu doi lianţi şi 4% bitum neparafinos tip D.

Pentru a urmări în ce măsură rezultatele de laborator se reproduc într-o fază mai mare, s-au cocsificat la început brichetele în instalaţia de 1 kg şarjă (Jenkner).

Brichetele folosite la cocsificările de 1 kg au avut caracteristicile următoare:

Caracteristica	Reţeta cu un liant	Reţeta cu doi lianţi
Umiditate, %	2,80	5,03
Cenuşă, %	9,97	9,32
Volatile, %	41,70	38,58
Sulf total, %	2,54	2,56

Temperatura de cocsificare şi de cracare a fost de 950°C, iar durata cocsificării de 90 min.

Randamentele în cocs şi în produse chimice obţinute la aceste cocsificări sînt:

Produsul	Reţeta cu un liant	Reţeta cu doi lianţi
Cocs total uscat, %	64,90	64,60
Gudron, %	9,10	8,36
Apă pirogenetică, %	7,50	8,15
Amoniac, %	0,23	0,23
Sulf, %	0,94	0,62
Benzen, %	1,11	1,12
Gaz, Nm^3/t	329	336

În pilotul de cocsificare a 100 kg şarjă s-au efectuat cîteva serii de determinări, rezultatele celor mai reprezentative fiind prezentate în lucrarea de faţă.

Caracteristicile brichetelor folosite în pilotul de 100 kg au fost:

Caracteristica	Reţeta cu un liant	Reţeta cu doi lianţi
Umiditate, %	3,50	3,44
Cenuşă, %	8,83	9,67
Volatile, %	36,79	39,87
Sulf, %	2,38	2,58

Temperatura de cocsificare a probelor a fost de 950°C, durata de cocsificare 4 ore şi 30 min — 5 ore, iar tensiunea la electrofiltre de 14 000—18 000 V.

Aspectul degazării uneia dintre şarje (A_{110}) este redat în figura 3.

Randamentele în produsele chimice obţinute sînt redate în tabela 1.

Tabela 1

RANDAMENTE ÎN PRODUSE CHIMICE

— pilot 100 kg —

Simbolul seriei	Lianţi folosiţi	Cocs total uscat, %	Gudron, %	Apă pirogenetică, %	Amoniac, %	Benzen, %	Gaz, Nm^3/t
$A_{106—108}$	1	66,75	8,43	7,60	0,216	0,80	316
$A_{109—111}$	1	66,80	8,32	7,50	0,205	0,50	318
$B_{101—103}$	2	65,10	7,50	9,35	0,240	0,64	318
$B_{104—106}$	2	65,00	7,84	8,33	0,209	0,76	321

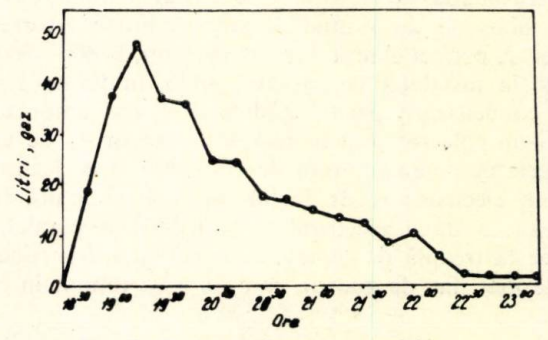


Fig. 3. Curba de degazare a şarjei A_{110}.

Caracteristicile cocsurilor obținute sînt cele din tabela 2.

Tabela 2

CARACTERISTICILE COCSURILOR
— pilot 100 kg —

Caracteristica	Rețeta cu un liant	Rețeta cu doi lianți
Umiditate, %	0,62	0,67
Cenușă, %	14,58	13,83
Volatile, %	1,44	1,16
Sulf, %	2,54	2,53
Putere calorică:		
— superioară, kcal/kg	6 818	6 810
— inferioară, kcal/kg	6 761	6 736
Rezistență la toba MICUM:		
+ 30 mm, %	77,6	71,4
+ 20 mm, %	90,5	88,3
— 10 mm, %	8,2	11,7

Dintre produsele chimice obținute la cocsificarea brichetelor, gudronul, smoala și benzenul prezintă ponderea cea mai mare în problema valorificării.

Dacă problema analizării și caracterizării acestor produse a putut fi rezolvată pe probele captate în pilotul de 100 kg șarjă, problema asigurării cantităților de gudron și smoală necesare recirculării în cadrul procesului nu a fost posibilă decît cocsificînd cantități mari de brichete în pilotul de 1 000 kg șarjă.

Brichetele folosite în acest scop au fost fabricate pe aceleași rețete și din aceleași materii prime cu cele ale brichetelor cocsificate în pilotul de 100 kg.

Gudroanele obținute în instalația de captare au fost supuse unei analize amănunțite de laborator și studiate comparativ cu datele medii din literatură [5, 6], cu gudronul obținut la cocseria de la Hunedoara (procedeu clasic) și cu cel obținut industrial la stația de cocs brichete de la Călan.

Caracteristicile gudroanelor studiate sînt prezentate în tabela 3, randamentele de distilare primară — în tabela 4 și conținutul în principalele produse chimice — în tabela 5.

Figurile 4—7 ilustrează, de asemenea, randamentele de distilare primară și conținuturile respective de produse chimice, figura 8 prezentînd grafic datele comparative obținute la studierea diferitelor probe.

Datele obținute la analiza gudroanelor arată că în mod practic nu există diferențe între randamentele de naftalină obținute în procesul de cocsificare ICEM și la cocsificarea clasică, întrucît se atinge același ordin de mărime față de șarja de cărbuni încărcată (fig. 9).

De asemenea, conținuturile mai ridicate de fenoli, antracen și smoală ale gudronului ICEM fac posibilă valorificarea acestui produs în condiții egale cu cele ale gudronului obișnuit de cocserie.

Tabela 3

CARACTERISTICILE GUDROANELOR

Caracteristica	Gudron cocserie (date medii de literatură)	Gudron ICEM			Gudron Hunedoara
		rețeta cu un liant		rețeta cu doi lianți	
		obținut în instalație pilot	obținut în instalație industrială		
Densitatea la 20°C	1,170	1,165	1,170	1,171	1,175
Cenușă, %	—	0,18	0,30	0,18	0,14
Insolubile în benzen, %	6—15	8—12	10,30	11,19	6,47
Compoziție elementară, % :					
— carbon	—	92,01	89,42	84,26	90,81
— hidrogen	—	4,30	5,04	5,90	5,20
— oxigen + azot	—	2,51	4,52	8,84	2,92
— sulf	—	1,00	0,72	0,82	0,93

Tabela 4

RANDAMENTELE DE DISTILARE PRIMARĂ, %

Caracteristica	Gudron cocserie (date medii de literatură)	Gudron ICEM			Gudron Hunedoară
		rețeta cu un liant		rețeta cu doi lianți	
		obținut în instalație-pilot	obținut în instalație industrială		
Fracțiunea ușoară (0—170°C)	2,00	2,50	3,08	4,20	0,60
Fracțiunea fenolică (170—230°C)	8,00	8,00	9,15	6,70	8,50
Fracțiunea naftalenică (230—270°C)	6,00	7,00	7,72	6,00	12,50
Fracțiunea ulei absorbant (270—300°C)	6,00	4,00	4,88	4,00	5,00
Fracțiunea antracenică (300—330°C)	23,00	7,50	11,08	9,10	9,00
Smoală (peste 330°C)	55,00	71,00	62,50	70,00	64,40

Tabela 5

CONȚINUTUL ÎN PRODUSE CHIMICE
— la gudron/șarjă —

Caracteristica	Gudron cocserie (date medii de literatură)	Gudron ICEM			Gudron Hunedoara
		rețeta cu un liant		rețeta cu doi lianți	
		obținut în instalație-pilot	obținut în instalație industrială		
Fenoli, % (170—230°C)	1,64/0,05	2,32/0,20	(—)	1,79/0,14	1,37/0,05
Naftalină, % (170—300°C)	4,80/0,14	2,93/0,25	2,50/(—)	2,41/0,18	8,27/0,29
Antracen, % (300—330°C)	1,00/0,03	2,24/0,19	1,61/(—)	1,05/0,08	1,17/0,04
Smoală, % (peste 330°C)	55,00/1,65	71,00/6,00	62,50/(—)	70,00/5,40	64,40/2,26

Tabela 6

CARACTERISTICILE SMOALELOR

Caracteristica	Smoală Hunedoara	Smoală ICEM		
		rețeta cu un liant		rețeta cu doi lianți
		obținută în instalație-pilot	obținută în instalație industrială	
Cenușă, %	0,24	0,51	0,76	0,02
Volatile, %	58,22	62,07	66,50	66,12
Insolubile în benzen, %	29,54	27,53	26,20	29,64
Punct înmuiere (IB), °C	76	75	74	73
Indice Roga,	(—)	(—)	63	73
Compoziția elementară, % :				
— carbon	91,15	90,42	(—)	91,52
— hidrogen	5,32	4,75	(—)	4,33
— oxigen + azot	2,36	3,06	(—)	4,01
— sulf	0,93	1,26	(—)	0,12

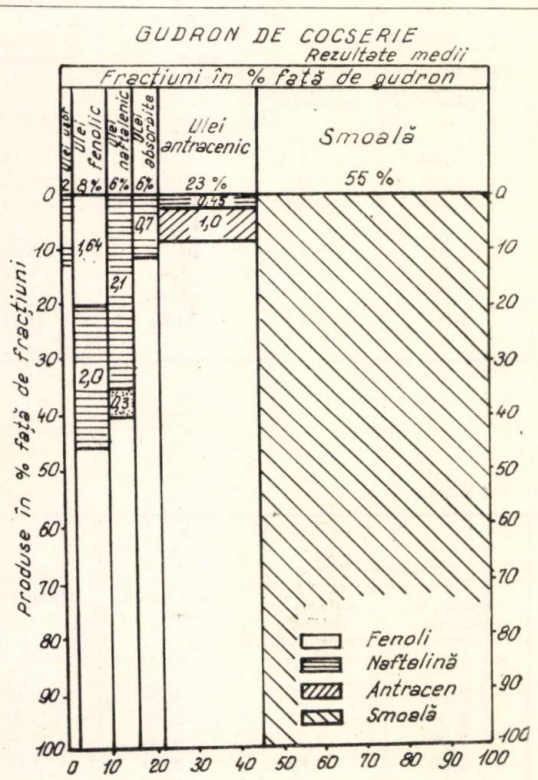


Fig. 4. Distilarea primară și analiza fracțiunilor pentru gudronul de cocserie (literatură).

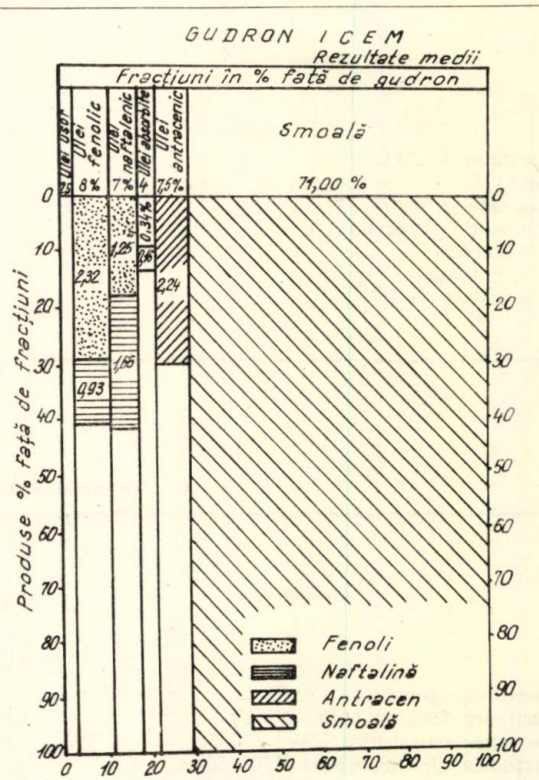


Fig. 5. Distilarea primară și analiza fracțiunilor pentru gudronul ICEM (un liant).

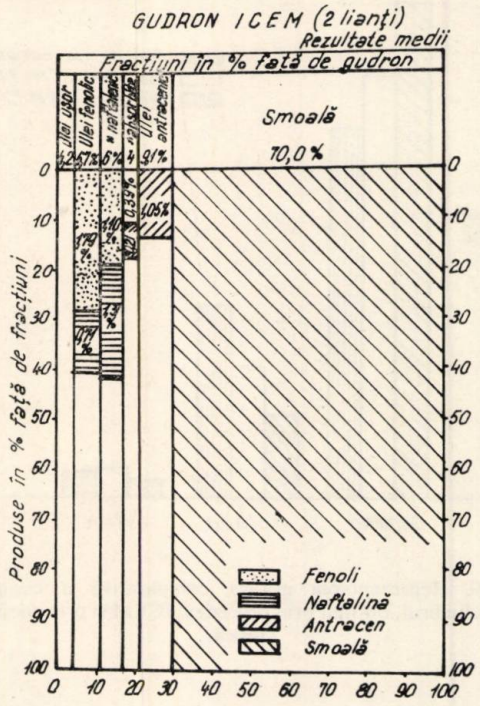


Fig. 6. Distilarea primară și analiza fracțiunilor pentru gudronul ICEM (doi lianți).

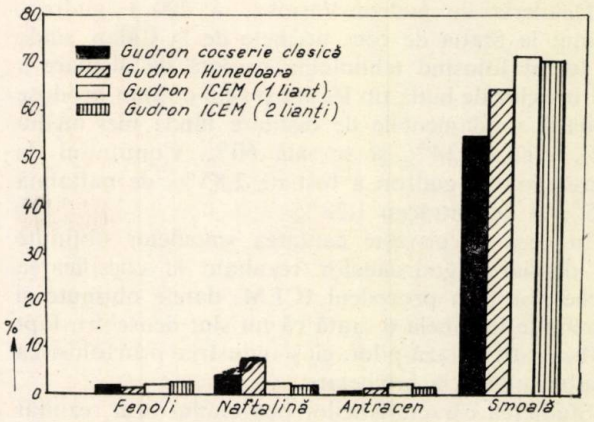
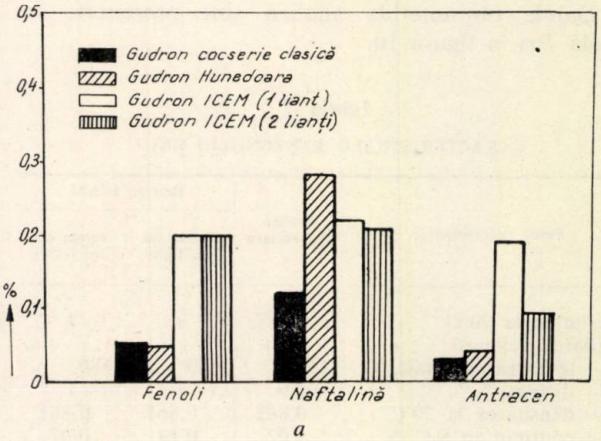


Fig. 8. Reprezentarea grafică comparativă a randamentelor medii în produse chimice, la gudronul ICEM și gudronul de cocserie clasică.



a

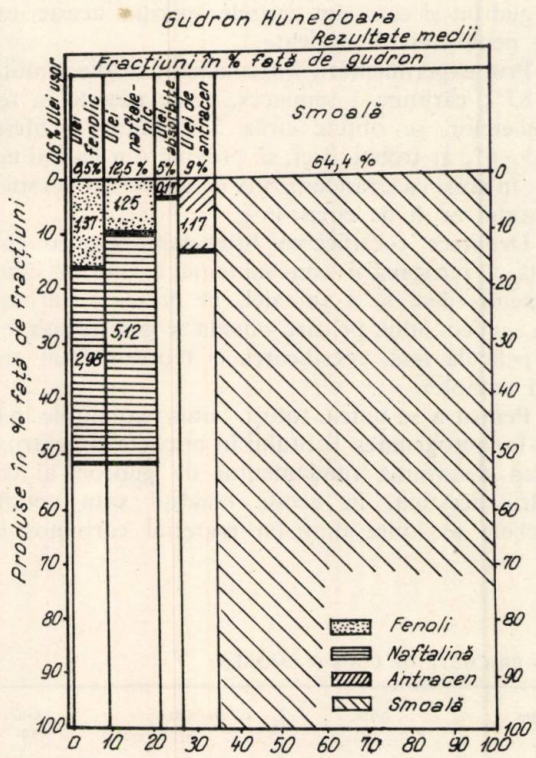
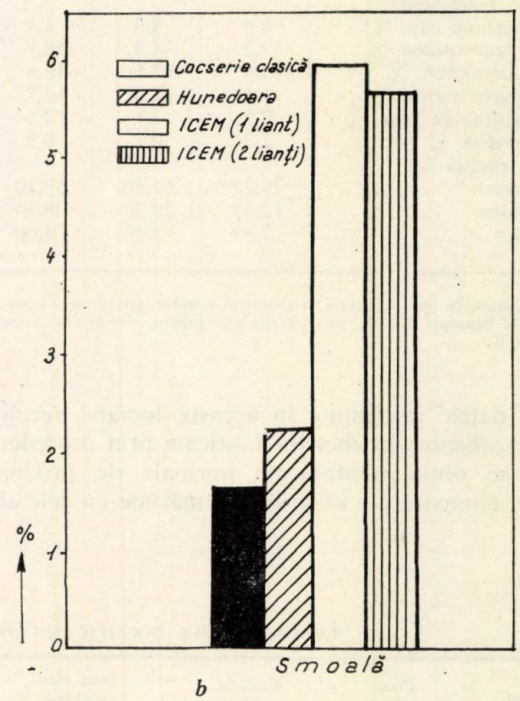


Fig. 7. Distilarea și analiza fracțiunilor pentru gudronul Hunedoara.



b

Fig. 9. Compararea compoziției gudronului ICEM cu a gudronului de cocserie clasică (raportată la șarjă):

a — conținut de fenoli, naftalină și antracen; *b* — randament de smoală la 330°C.

Acest fapt a fost confirmat şi practic prin distilarea, la Distileria de gudron-Vasiova, a 200 t gudron, obţinut la Staţia de cocs brichete de la Călan, unde s-a lucrat folosind tehnologia curentă de distilare a gudroanelor de huilă tip Reşiţa şi s-au obţinut produse similare, randamentele de distilare fiind: ulei mediu 16%, creozot 14% şi smoală 60%. Conţinutul de monofenoli în gudron a fost de 2,85%, de naftalină 2,35% şi de antracen 1,28%.

În ceea ce priveşte calitatea smoalelor obţinute din distilarea gudroanelor rezultate la cocsificarea brichetelor prin procedeul ICEM, datele obţinute şi prezentate în tabela 6 arată că nu sînt deosebiri, fapt verificat atît în fază-pilot, cît şi industrial prin folosirea acestor smoale la brichetare.

Studierea caracteristicilor benzenului brut rezultat în acest proces a scos în evidenţă doar faptul că echilibrul benzen-toluen este modificat, obţinîndu-se mai mult toluen în dauna benzenului.

Datele obţinute la analiză sînt prezentate în tabela 7 şi în figura 10.

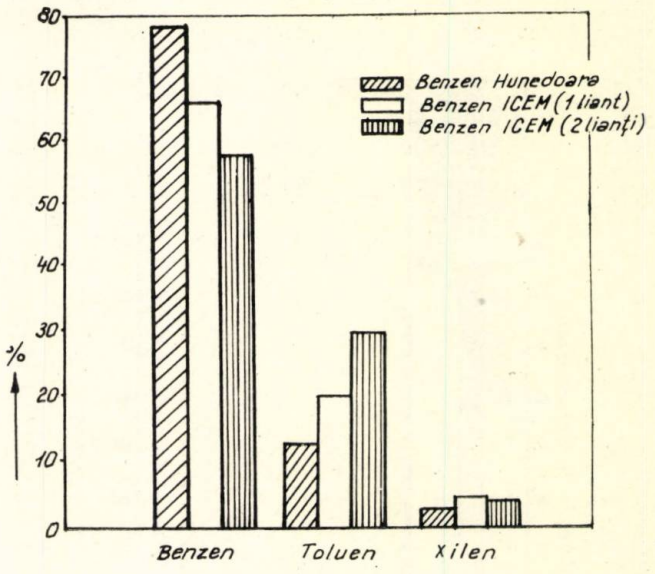


Fig. 10. Reprezentarea grafică comparativă a compoziţiei benzenului brut, obţinut prin procedeul ICEM şi prin cocsificarea clasică.

Tabela 7

CARACTERISTICILE BENZENULUI BRUT

Felul determinării	Benzen Hunedoara	Benzen ICEM	
		reţeta cu un liant	reţeta cu doi lianţi
Densitatea la 20°C	0,887	(—)	(—)
Distilarea primară:			
— temperatura finală, °C	152,9	180	180
— distilat, %	93,9	(—)	(—)
— densitatea la 20°C	0,882	0,865	0,861
— conţinut în S_2C, %	1,02	0,14	0,07
Pierderi la spălare, %	3,4	1,9	3,4
Distilarea fracţionată:			
— fracţiune cap, %	0,6	4,6	1,8
— benzen-toluen, %	89,2	64,5	58,1
— toluen-xilen, %	5,8	11,6	13,6
— solvent nafta, %	1,4	11,6	13,7
— reziduu de blaz, %	0,3	7,1	12,6
— pierderi, %	2,7	0,6	0,2
Analiza fracţiunilor*, %			
— benzen	79,23	66,40	59,50
— toluen	12,88	20,20	30,30
— xilen	2,89	4,40	4,00

* Conţinuturile sînt raportate la produsul primar, iar pentru comparabilitate, la benzenul ICEM, sînt recalculate pentru un distilat primar pînă la 150°C.

Din datele prezentate în această lucrare, rezultă că la cocsificarea brichetelor fabricate prin procedeul ICEM se obţin randamente normale de produse chimice, comparabile ca ordin de mărime cu cele ale cocseriilor clasice şi comparabile cu cele obţinute la cocseria de la Hunedoara.

Singura valoare care poate ridica controverse este cifra mărită a randamentului de gudron. La cocseria clasică, cantitatea de gudron obţinută este de 3,0—3,5% la şarjă, iar la procedeul ICEM atinge valori de 8,0—9,0%, faţă de cantitatea de brichete cocsificată.

S-a pus problema de unde provine acest surplus de gudron şi care sînt cauzele apariţiei acestei cantităţi neobişnuit de ridicate.

Prin experimentări, s-a constatat că din cantitatea de 87% cărbune + semicocs, ce se găseşte în reţeta brichetelor, se obţine circa 3% gudron. Diferenţa de 5—6% ar trebui, deci, să provină din liantul adăugat. În acest caz, randamentul de gudron al cocsificării liantului ar fi de circa 46%.

Deoarece cocsificarea brichetelor este o consecinţă a pirogenării concomitente a tuturor componentelor, deci, şi a smoalei, în prezenţa cărbunilor şi a semicocsului, pe care smoala se găseşte sub formă de peliculă fină, cocsificarea ei reprezintă un proces mai complex.

Pentru a se putea, totuşi, lămuri condiţiile în care are loc pirogenarea liantului în brichete şi pentru a se putea determina randamentul de gudron al cocsificării acestuia, în aceste condiţii s-au cocsificat brichete alcătuite dintr-un material cărbunos inert

Tabela 8

RANDAMENTELE COCSIFICĂRII LIANTULUI (ÎN BRICHETE DE COCS ŞI SMOALĂ)

Simbol	Cocs, %	Gudron %	Apă pirogenetică, %	Amoniac, %	Sulf, %	Benzen, %	Gaz, Nm^3/t
J_1	93	3,16	1,24	0,06	0,084	0,078	(—)
J_2	94	3,17	1,96	(—)	0,114	0,067	35

(87% praf de cocs) și 13% liant (smoală cocserie). Randamentele acestor cocsificări sînt redate în tabela 8.

Din aceste date reiese că din 13% liant rezultă doar 3,16% gudron, adică doar circa 24%, față de smoala cocsificată, în așa fel încît bilanțul gudronului la cocsificarea brichetelor are următorul aspect:

	Randament de gudron,%
— cărbune + semicocs (87%)	3,0
— smoală (13%)	3,16
total teoretic:	6,16
— randament real la brichete	8,0—9,0
— surplus la real față de teoretic	2—3

Din acest bilanț rezultă că, la cocsificarea brichetelor, randamentul de gudron nu urmărește suma aritmetică a randamentelor celor două componente principale, ci gudronul se formează în cantitate mai mare cu 30—50%. Explicația acestui fenomen trebuie să fie dată prin interacțiunea ce are loc între componentele brichetei și produsele cocsificării lor, precum și prin fenomenul de reducere parțială a intensității cracării moleculelor (la formarea gudronului secundar din gudronul primar), datorită cantității mari de vapori grei ce se găsesc în gazele formate.

Randamentele mai ridicate de fenoli și mai scăzute de naftalină, obținute la gudronul de cocs brichete, par să fie justificate și să confirme, la rîndul lor, acest fenomen.

Concluzii

Captarea și caracterizarea produselor chimice obținute la fabricarea cocsului brichete din cărbuni necocsificabili prin procedeul ICEM permite obținerea de produse chimice identice cu cele obținute în cocsificarea clasică, randamentele și caracteristicile diferiților componenți obținuți fiind în același ordin de mărime cu cele obținute la cocsificarea huilelor cocsificabile. Datorită prezenței liantului în brichetele cocsificate, randamentul de gudron crește de 2—3 ori față de cocsificarea cărbunilor fără liant, depășind, datorită unor fenomene de frînare a cracării, cauzate de existența unor cantități mai mari de vapori în spațiul de cocsificare, chiar suma aritmetică a randamentelor obținute la cocsificarea individuală a componentelor.

Valorile stabilite arată că produsele chimice obținute asigură rentabilitatea fabricării cocsului brichete cel puțin la același ordin de mărime cu cel realizat în prezent la cocsificarea clasică.

Bibliografie

1. Barbu, I., Ștefănescu, I. și colab. Invențiile R.S.R. nr. 41294, 50838, 50955.
2. Grosskinsky, O. Rukovodstvo po koksovaniiu, II, Izdatelstvo Metalurghiia, 1966.
3. Winkler, H. Der Steinkohlenteer und seine Aufarbeitung, Essen, 1951.
4. * * * Ullmanns Encyklopädie der technischen Chemie — 10 Band — München — Berlin, 1958, p. 269—360.
5. Gluzman, L. și Edelman, I. Laboratorii kontrol kokshimiceskovo proizvodstva, 1957.
6. Schuster, F. Laboratoriumsbuch für Untersuchungen fester, flüssiger und gasförmiger Brennstoffe und ihre Auswertung. — Halle (Saale), 1957.

△ △ △

SCURTE COMUNICĂRI

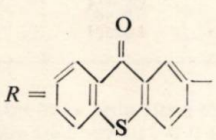
G. Vasiliu și N. Răşanu. **Chimia tioxantonei. Sinteze pe bază de 2-formiltioxantonă**

Se prezintă comportarea 2-formiltioxantonei [1] în diferite reacții caracteristice grupării carbonilice, în scopul obținerii de noi derivați din această clasă de substanțe.

În condensarea aciloinică, 2-formiltioxantona se comportă normal, dînd produsul I, cu randament de 40%.

$$R\text{—CHO} \xrightarrow{KCN} R\text{—CHOH—CO—}R \qquad \text{I}$$

unde:



Cu nitrometanul, în prezența acetatului de amoniu, în condițiile descrise în literatură [2], pentru fenoxatiină s-a obținut 2-(ω-nitrovinil) tioxantona II:

$$R\text{—CHO} + CH_3\text{—}NO_2 \xrightarrow{CH_3COONH_4} \rightarrow R\text{—CH} = CH\text{—}NO_2. \qquad \text{II}$$

Din examinarea spectrelor I.R., rezultă că hidrogenii dublei legături se găsesc în poziția *trans*.

Prin condensarea 2-formiltioxantonei cu cianură de benzil în mediu alcalin, s-a obținut nitrilul nesaturat III:

$$R\text{—CHO} + C_6H_5\text{—}CH_2\text{—}CN \rightarrow \rightarrow R\text{—CH} = \underset{\displaystyle C_6H_5}{\overset{\displaystyle |}{C}}\text{—CN}. \qquad \text{III}$$

În continuare, autorii și-au propus să sintetizeze nitrilul 2-carboxitioxantonei, care poate servi ca materie primă în vederea obținerii altor derivați din această clasă de substanțe. În acest scop, oxima 2-formiltioxantonei a fost deshidratată cu anhidridă acetică, la nitrilul corespunzător IV, cu randament de 53,5%. S-a reușit sinteza acestui nitril într-o singură fază de reacție, cu randamente mai mici, folosind indicațiile din literatura de specialitate [3], descrise pentru sinteza nitrililor din aldehidă benzoică:

$$R\text{—CH=NOH} \xrightarrow{Ac_2O} R\text{—CN} \leftarrow R\text{—CHO} \qquad \text{IV}$$

De la nitril, prin hidroliză cu acid polifosforic, s-a obținut cu randament bun amida corespunzătoare V:

$$R\text{—CN} \xrightarrow{A.P.P.} R\text{—}CONH_2 \qquad \text{V}$$

Atît de la nitril, cît și de la amidă s-a obținut prin hidroliză 2-carboxitioxantona VI:

$$R\text{—CN} \rightarrow R\text{—COOH} \leftarrow R\text{—}CONH_2. \qquad \text{VI}$$

Partea experimentală

Condensarea aciloinică I. 1 g 2-formiltioxantonă, 1 g cianură de potasiu și 50 ml etanol se fierb timp de 2 ore. După răcirea amestecului de reacție, se adaugă apă. Precipitatul format se filtrează și se extrage de cîteva ori cu alcool etilic, pentru îndepărtarea impurităților. Se obține o pulbere galben-roșcată, cu punct de descompunere 328—330°C Rd 40%. Cu H_2SO_4 concentrat, produsul dă colorație galbenă cu fluorescență verde.

Analiza pentru	$C_{22}H_{16}O_4S_2$	(M = 480,57)
	S, %	
Calculat	13,34	
Găsit	12,60	

I.R.$_{(KBr)}$ 3 480, 1 700, 1 650, 1 605, 750, cm^{-1}.

Sinteza 2-(ω-nitrovinil) tioxantona II. Se încălzeşte pe baia de apă un amestec format din 1,3 g 2-formiltioxantona, 1 g acetat de amoniu şi 10 ml nitrometan, timp de 8 ore. După răcire se adaugă alcool etilic şi se filtrează precipitatul format. După două recristalizări, din acid acetic glacial se obţine 0,3 g (20%) produs II, cu p.t. 234—235°C.

Analiza pentru $C_{15}H_9O_3S$ N (M = 283,32)

	S,%
Calculat	11,31
Găsit	11,76

I.R.(KBr) 1 640, 1 630, 1 590, 1 555, 1 325, 970, 985, 750 cm^{-1}.

Sinteza β-(2-tioxantonil)-α-fenilacetonitrilului III

Se dizolvă la cald 1,3 g 2-formiltioxantonă în 120 ml alcool etilic, iar prin refrigerent se adaugă 1 ml cianură de benzil şi trei picături KOH 30%. După 5 min începe să apară un precipitat gălbui. Se opreşte încălzirea şi se lasă să se răcească. Se filtrează precipitatul format şi se recristalizează din acid acetic glacial. Se obţin cristale galbene, cu p.t. 204—205°C, Rd. 55,5%. Cu acidul sulfuric concentrat dă coloraţie portocalie.

Analiza pentru $C_{22}H_{14}O$ S N (M = 340,43)

	S,%
Calculat	9,41
Găsit	10,20

I.R.(KBr) 2 210, 1 650, 1 600, 750 cm^{-1}.

Sinteza 2-cianotioxantonei IV

a. Se refluxează timp de o oră 0,6 g oximă a 2-formiltioxantonei în 20 ml anhidridă acetică. Se lasă să se răcească şi se filtrează cristalele formate. După recristalizare, din acid acetic glacial se obţin cristale albe aciculare, cu p.t. 246—247°C, Rd. 53,5% (0,3 g). Cu acid sulfuric concentrat se obţine o coloraţie galbenă, cu fluorescenţă verde.

b. Un amestec format din 2,4 g 2-formiltioxantonă, 1,5 g formiat de sodiu şi 1 g clorhidrat de hidroxilamină în 50 ml acid formic 80% se refluxează 3 ore. După răcire, amestecul se diluează cu apă. Precipitatul format, după filtrare la trompă şi recristalizare din acid acetic glacial, prezintă p.t. 246—247°C. Se obţine 0,5 g R.d. 20,9%. Punctul de topire mixt cu aceeaşi substanţă preparată după modul indicat la punctul *a* nu a dat depresiune.

Analiza pentru $C_{14}H_7O$ S N (M = 237,28

	S,%
Calculat	13,51
Găsit	13,97

I.R.(KBr) 2 235, 1 670, 1 605, 745 cm^{-1}.

Sinteza 2-carboxamidotioxantonei V

Se agită timp de o oră între 130—140°C un amestec format din 1 g 2-cianotioxantonă şi 8 g acid polifosforic. După răcirea amestecului de reacţie, se adaugă apă răcită cu gheaţă. Precipitatul format se filtrează la trompă şi se recristalizează din dioxan-alcool etilic 1:1. Substanţa prezintă p.t. 286—287°C, Rd. 40%. Cu H_2SO_4 concentrat se obţine o coloraţie galbenă, cu fluorescenţă verde.

Analiza pentru $C_{14}H_7O_2S$ N (M = 255,30)

	S,%
Calculat	12,55
Găsit	12,50

I.R.(KBr) 3 420, 1 680 (νCO amidic), 1 650 (νCO tioxantonic) 750 cm^{-1}.

Sinteza 2-carboxitioxantonei VI

Un amestec format din 0,2 g 2-carboxamidotioxantona 0,5 g KOH, 10 ml EtOH şi 10 ml apă se refluxează pe sită timp de o oră. Soluţia fierbinte se filtrează. După filtrare, se acidulează cu acid sulfuric diluat. Precipitatul format se filtrează şi se recristalizează din acid acetic glacial. Se obţine o masă de cristale de culoare albă, cu p.t. 310—311°C.

Efectuînd hidroliza 2-cianotioxantonei în aceleaşi condiţii se obţine 2-carboxitioxantona cu un randament de 55%. Punctul de topire al 2-carboxitioxantonei, obţinut la hidroliza celor doi produşi, nu dă depresiune.

Cu acidul sulfuric concentrat se obţine o coloraţie galbenă, cu fluorescenţă verde.

Analiza pentru $C_{14}H_8O_3S$ (M = 256,28)

	S,%
Calculat	12,50
Găsit	12,23

I.R.(KBr) 3 060, 1 710, 1 650, 1 610, 1 440, 1 305, 940, 740 cm^{-1}.

1. Vasiliu, G., Răşanu, N. şi Maior, O. În: Revista de chimie, **19**, (10), 1968, p. 561.
2. Vasiliu, G., Maior, O. şi Gioabă, A. În: Analele Universităţii Bucureşti, Seria chimie, **42**, 1963, p. 57.
3. Van Es, T. În: J. Chem. Soc., 1965.

E. Kraft: Analiza fierului (III) cu ajutorul anioniţilor şi EDTA

Ionii de fier (III) în soluţii clorhidrice, la pH = 2, formează cu ionii de tiocianat un complex $[Fe(SCN)_6^{3-}]$ stabil (lg K = 25,1) de culoare roşie.

Pentru separarea şi dozarea fierului (III) dintr-un amestec de cationi (de exemplu: Al, Ca, Mg etc.) care nu dau complecşi sau precipitate insolubile cu ionul tiocianat, se propune o metodă de separare pe coloană de anionit (Amberlite IRA 401), care are funcţia activă $R - SCN^-$ (obţinută printr-un tratament preliminar) şi care reţine ionii de fier (III) din soluţie sub forma de complex. După eluare la temperatura camerei cu acid clorhidric, se titrează cu EDTA, la pH = 2, de la roşu (culoarea complexului $[Fe(SCN)_6^{3-}]$) la incolor sau slab gălbui (în cazul cantităţilor mai mari de fier). Ionii care deranjează dînd complecşi similari sînt:

Au^+, Cd^{2+}, Co^{2+}, Cr^{3+}, Cu^{2+}, Hg^{2+}, Ni^{2+}, Zn^{2+}.

Reactivii necesari:

1. Soluţie de fier (III) 0,01 M cu titru cunoscut.
2. Soluţie de EDTA 0,01 M de titru cunoscut.
3. Soluţie tiocianat de potasiu sau de amoniu (liberă de ioni de fier) 1 M.
4. Acid clorhidric 3,5 M.
5. Soluţie tampon cu pH = 2 (88,10 ml sol KCl 0,2 M şi 11,90 ml sol HCl 0,2 M).
6. Amberlite IRA 401 20 g.
7. Soluţiile au fost preparate cu apă tridistilată.

Partea experimentală

S-au urmărit reţinerea pe coloană, eluarea şi titrarea fierului (III) din probe cu diferite concentraţii în fier (III).

Coloana de reţinere constă dintr-un tub de sticlă de 25 cm lungime şi 1 cm diametru, prevăzut la partea superioară cu o pîlnie, iar la partea inferioară cu un tub de cauciuc cu tub de sticlă efilat şi cu clemă cu şurub. Anionitul se află între două tampoane de bumbac, pe o înălţime de 10 cm, în permanenţă acoperit cu soluţie.

Pregătirea coloanei constă în tratarea ei cu 25 ml de soluţie de tiocianat 1 M la pH = 2, care se trece prin stratul de răşină cu viteza de 2 ml/min., cînd are loc reacţia:

$$R—Cl + SCN^- \rightarrow R—SCN + Cl^-.$$

Soluţia neutră de analizat se aduce la pH = 2, cu 20 ml soluţie tampon, la o probă de 10 ml, apoi se toarnă cantitativ în pîlnia coloanei şi se scurge cu aceeaşi viteză, de 2 ml/min. Urmează o spălare cu 25 ml soluţie tiocianat 2%, la pH = 2. Soluţia trecută prin coloană şi apele de spălare, prinse într-un vas conic, conţin ceilalţi ioni metalici din soluţia de probă (în afara celor care dau complecşi sau precipitate), care au trecut prin coloană fără să fie reţinuţi şi din care pot fi dozaţi.

Reţinerea ionilor de fier sub forma complexului $[R—Fe(SCN)_6^{3-}]$ este uşor de observat şi de urmărit prin formarea unei zone colorate în roşu, la partea superioară a stratului de anionit.

Fierul reţinut în coloană se eluează cu 25 ml soluţie acid clorhidric 3,5 M şi se spală cu 2 × 25 ml apă acidulată cu acid clorhidric.

Eluatul şi apele de spălare se prind împreună într-un alt vas conic. Soluţia neutralizată cu amoniac şi adusă la pH = 2 cu 20 ml soluţie tampon, se titrează cu EDTA de la roşu la incolor.

Rezultate şi concluzii

În tabela 1 sînt prezentate rezultatele obţinute experimental.

Tabela 1

Grame fier		Diferenţă (mg Fe)
luat	găsit	
0,00060	0,00058	−0,02
0,00060	0,0054	−0,06
0,00180	0,00169	−0,11
0,00180	0,00172	−0,08
0,00420	0,00415	−0,05
0,00420	0,00428	+0,08
0,00600	0,00588	−0,12
0,00600	0,00602	+0 02
0,00900	0,00910	+0,1
0,00900	0,00915	+0 15
0 02400	0,02480	+0.8
0,02400	0,02500	+1

Din tabelă se poate observa că prin metoda propusă pot fi dozate cantităţi mici de fier, cu erori experimentale sub 0,5%. Metoda poate fi aplicată la dozarea fierului în dolomit, la dozarea impurităţilor de fier din tiocianaţii de potasiu sau de amoniu, precum şi în alte cazuri ce se încadrează în condiţiile de lucru precizate.

Em. Bratu și G. I. Jinescu

UTILIZAREA VIBRAȚIILOR ÎN FLUIDIZARE

Aplicarea vibrațiilor și pulsațiilor în procese de transfer de masă [1, 2] și de transfer de căldură [3, 4] are drept rezultat intensificarea acestor procese. Eficacitatea ridicată a acestora în sistemele pulsate sau vibrate, comparativ cu cele nevibrate, exprimată în creșteri de 50—80% pentru coeficientul de transfer de căldură în convecție forțată [5, 6] și de 10—30 ori pentru coeficientul de transfer de masă [7, 8] a dus la lărgirea domeniului de aplicare a vibrațiilor și pulsațiilor. În această lucrare, se tratează despre utilizarea vibrațiilor.

Termenii „vibrare" și „pulsare" sînt adeseori schimbați între ei atunci cînd sînt utilizați, deoarece variabilele comune sînt amplitudinea, frecvența și direcția față de axa aparatului. Deosebirea dintre vibrare și pulsare este determinată de locul de aplicare al oscilației, și anume: mediul fluid în pulsare, suprafața aparatului sau stratului de particule în vibrare. Astfel, în scopul realizării unui contact mai intim între straturi de particule solide și o fază lichidă sau gazoasă în operații însoțite de transfer de masă sau de căldură, aplicarea vibrațiilor se întîlnește sub două aspecte: vibrarea plăcilor de susținere a stratului de particule solide [6, 9, 10] sau vibrarea aparatului care conține materialul granular [8, 11—14].

Utilizarea cu bune rezultate a vibrațiilor la diverse procese în industria chimică, de exemplu calcinarea bicarbonatului de sodiu tehnic [11], uscarea prafului de zahăr pe suprafețe vibrate [8], oxidarea catalitică a propilenei la acroleină [13], a impus cercetarea comportării straturilor fixe de particule solide în condiții vibrate.

Bretsznajder și colaboratorii [6, 9, 10], Mitkevici [11], Cilenov și Mihailov [12] stabilesc că vibrația verticală are o influență substanțială asupra stării dinamice a stratului fix de particule solide, apropiind-o de starea unui strat fluidizat. Această comportare a straturilor granulare pe suprafețe vibrate este în funcție, în afară de intensitatea vibrației, și de caracteristicile fizice ale particulelor solide, și anume: formă, densitate specifică, compoziție granulometrică.

Prezența vibrațiilor duce la micșorarea coeficientului de frecare între particule, pentru anumite valori ale parametrilor determinanți ai vibrării, coeficientul de frecare tinzînd către zero. Acest moment caracterizează începutul mișcării particulelor relativ una față de alta și desprinderea lor de pe suprafața plăcii vibratoare. Corespunzător legilor de modificare a coeficientului de frecare interioară, a porozității stratului, a proprietăților aerodinamice și a intensității de deplasare a particulelor solide, Cilenov și Mihailov [12, 14, 15] deosebesc două stări ale stratului vibrat de particule solide, denumite de autori starea vibrofluidă și starea vibrofierbătoare. Starea vibrofluidă apare pentru valori mici ale accelerației vibratoare, $a\omega^2$, și se caracterizează prin valori mari ale căderii de presiune în strat și valori mici ale porozității stratului.

Interesantă din punct de vedere practic este starea vibrofierbătoare, denumită așa după caracterul mișcării particulelor solide asemănător lichidelor în fierbere. Parametrul critic care determină formarea stratului vibrofierbător este accelerația vibrației suprafeței vibrante, care trebuie să fie mai mare decît accelerația gravitațională:

$$a\omega^2 \geqslant g. \qquad (1)$$

Starea vibrofierbătoare se caracterizează prin mărirea porozității stratului și prin micșorarea căderii de presiune în strat cu creșterea accelerației vibratoare [14].

Variația căderii de presiune în stratul vibrat este urmărită la trecerea prin strat a unui gaz cu viteză constantă mult mai mică decît viteza minimă de fluidizare a materialului granular. La mărirea accelerației vibratoare, căderea de presiune în strat tinde către zero, devine egală cu zero și apoi își schimbă semnul, devenind negativă [6, 15]. Fenomenul acesta de formare a căderii de presiune statică a gazului în stratul vibrofierbător este o particularitate importantă în sensul că elimină necesitatea alimentării forțate cu gaz. Valoarea căderii de presiune statică depinde de frecvența și amplitudinea vibrației, precum și de caracteristicile particulelor solide: mărime, umiditate, coeficient de frecare și de mărimea stratului.

Ca urmare a observațiilor vizuale efectuate asupra mișcării particulelor solide într-un strat fix supus vibrațiilor verticale în vid, se constată o mișcare a particulelor solide cu oscilații verticale de amplitudini diferite, ceea ce duce la o amestecare a acestora prin pătrunderea materialului dintr-un nivel în altul. În aceleași condiții ale caracteristicilor vibrației și stratului, însă în prezența unui gaz, mișcarea particulelor solide este mult mai intensă, cuprinde volumul întreg de material.

Unele lucrări notează și apariția unor curenți de circulație în cerc a particulelor solide, cu inducerea unei oblicizări a stratului [11]; aceasta este determinată de neuniformitatea amplitudinii de mișcare a planului vibrant.

Importanța esențială a stării dinamice a particulelor solide în stratul fix vibrat este evidențiată în procesele de transfer prin creșterea coeficienților de transfer de masă, creșterea coeficienților de transfer de căldură gaz — particule solide, prin uniformizarea gradienților de temperatură în strat [9—11]. De exemplu, creșterea amplitudinii vibrației de la 0,5 la 0,75 mm este însoțită de o creștere a coeficientului de transfer de aproximativ 10% [11].

Efectul pozitiv al utilizării vibrațiilor în procesele de transfer apare la valori mari ale parametrilor de vibrare, în funcție de caracteristicile particulelor solide.

Din lucrările experimentale referitoare la aplicarea vibrațiilor unui strat fix de particule solide, comparativ cu stratul fluidizat reies următoarele avantaje:

— creează o stare asemănătoare cu starea fluidizată în procesele care nu cer trecerea prin material a unui gaz;

— induce deplasarea și amestecarea fazei solide, fenomene a căror intensitate este reglabilă prin variația parametrilor de vibrare;

— starea vibrofierbătoare se poate crea la orice presiune;

— transportul particulelor fine din strat este minim;

— în sistem „vibrofierbător" pot avea loc și procese lichid-lichid, lichid-gaz, față de fluidizare, care este aplicabilă numai sistemelor solid-gaz, solid-lichid.

În concluzie, acțiunea vibrațiilor este un nou factor calitativ care influențează proprietățile straturilor de particule disperse. Dezavantajul principal al acestei tehnici este acela că straturile industriale formate din particule mari necesită accelerații vibratorii foarte mari pentru realizarea anumitor proprietăți ale stării vibrofierbătoare [6].

Utilizarea vibrațiilor în fluidizare

Este cunoscut faptul că utilizarea stratului fluidizat este limitată de domeniul de viteze cuprins între viteza minimă de fluidizare și viteza de antrenare a particulelor din strat. Lucrul la viteze mici ale gazului, în funcție de dimensiunile particulelor solide, poate duce la canalizări ale curgerii gazului de fluidizare cu micșorarea eficienței stării fluidizate; la viteze mari se mărește mult antrenarea particulelor fine din strat și prezența bulelor conferă stratului o structură puternic neomogenă.

Aplicarea simultană a vibrațiilor verticale și a fluidizării sistemului de solide dispersate a urmărit îmbinarea avantajelor celor două tehnici, în scopul extinderii domeniului de aplicabilitate al fluidizării, îmbunătățirii structurii stratului fluidizat cu gaze și al transferului de masă și de căldură, particule solide-gaz [16—20].

Crearea de stări fluidizate cu structură mai omogenă și mai puțin dependentă de viteza gazului în condițiile vibrării permite realizarea de condiții optime pentru multe procese la viteze mai mici ale agentului de fluidizare.

Utilizarea vibrațiilor în straturile fluidizate sub forma agitatoarelor vibratoare introduse în strat este prima dată semnalată în literatura de specialitate în 1951 de Smith [18], pentru a realiza fluidizări la viteze joase ale gazului.

Reed și Fenske [16], într-un studiu al efectului agitării asupra sistemelor gaz-solid fluidizate, prezintă și efectul pozitiv al agitării sistemului cu un agitator cu plăci perforate oscilante asupra transferului de căldură la un perete staționar vertical. Pentru rezistența la curgere a gazului de fluidizare prin strat, autorii indică valori mai mari pentru căderea de presiune, comparativ cu straturile neagitate.

Dezavantajele acestui mod de introducere a vibrațiilor în stratul fluidizat sînt comune fluidizării cu agitare interioară: modificarea granulometriei și distrugerea particulelor solide, introducerea de impurități — lichidul de ungere, consum de putere ridicat; în plus, efectul vibrațiilor asupra structurii stratului nu este uniform.

Aplicarea vibrațiilor verticale coloanei de fluidizare simultan cu curgerea gazului de fluidizare, în scopul îmbunătățirii calității stratului fluidizat, a fost realizată prima dată împreună cu E. Ruckenștein [20]. Lucrări ulterioare [15, 17, 19] descriu utilizarea vibrațiilor introduse în sistem prin placa-suport a particulelor solide [17], prin aparatul de fluidizare [15] sau cu ajutorul vibratoarelor-agitatoare [19], în scopul îmbunătățirii randamentelor în uscare sau în sinteze.

Lucrările citate conțin observații calitative în legătură cu influența vibrațiilor asupra unor aspecte hidrodinamice și de structură ale stratului și informații cantitative doar sub forma randamentelor îmbunătățite în uscare sau sinteze realizate.

Efectul vibrațiilor verticale asupra vitezei minime de fluidizare

Dintre factorii care condiționează fenomenul fluidizării, viteza agentului de fluidizare este mărimea care influențează direct fluidizarea, în funcție de valorile ei avînd loc fenomene caracteristice ale stării fluidizate, cu diverse aspecte ale structurii stratului.

Pentru realizarea proceselor în strat fluidizat este importantă cunoașterea condițiilor în care apare fluidizarea incipientă a stratului. În funcție de cerințele procesului realizat în strat fluidizat și de proprietățile particulelor solide (friabilitate, electrizare etc.), viteza de lucru a fluidului poate să fie în mare exces față de viteza minimă de fluidizare, u_m, sau în apropierea acestei valori.

În stabilirea vitezei minime de fluidizare, neexistînd însă un punct de vedere unanim admis, metodele experimentale diverse [21—24] utilizate în definirea fluidizării incipiente sau corelările existente în literatură [25, 26] se caracterizează prin lipsa de concordanță a rezultatelor lor.

Aplicarea vibrațiilor verticale simultan cu curgerea agentului de fluidizare asupra stratului de particule solide mărește numărul parametrilor de care depinde viteza minimă de fluidizare, accentuînd dificultățile experimentale și de calcul. Lucrările [15, 19, 20] menționează influența vibrațiilor asupra vitezei minime de fluidizare în sensul micșorării ei.

În literatura de specialitate neexistînd corelări sau deduceri teoretice pentru viteza minimă de fluidizare, considerînd forțele suplimentare din sistemul vibrat,

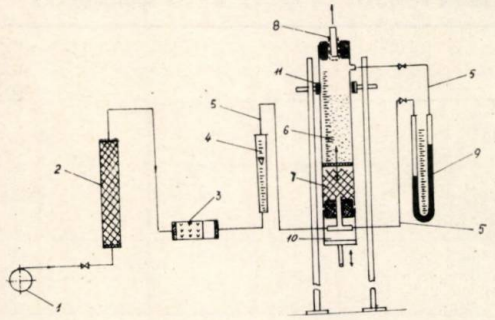


Fig. 1. Schema instalației experimentale:
1 — compresor; *2* — coloană pentru uscarea aerului; *3* — filtru de aer; *4* — rotametru de gaz; *5* — legături flexibile; *6* — coloană de fluidizare; *7* — strat de inele de sticlă de cuarț; *8* — filtru de aer; *9* — manometru diferențial; *10* — legătură la vibrator; *11* — dispozitiv de ghidare.

obiectul prezentei lucrări este exprimarea efectului vibrațiilor verticale asupra vitezei minime de fluidizare în funcție de parametrii vibrării, pe cale experimentală.

Determinarea experimentală a vitezei minime de fluidizare în condiții vibrate

Instalația experimentală utilizată în efectuarea determinărilor este reprezentată schematic în figura 1. Pe circuitul de intrare a gazului de fluidizare în coloană este montat un uscător de aer cu gel de silice *2*, un filtru *3* și un debitmetru Rota *4*. Coloana de fluidizare *6* este din sticlă, cu o placă de sticlă sinterizată, pentru susținerea particulelor solide și distribuirea aerului de fluidizare. Coloana conține la partea inferioară o umplutură de inele de sticlă de cuarț *7*, pentru o distribuire uniformă a aerului pe secțiunea coloanei.

Pe circuitul de ieșire al aerului de fluidizare se află un filtru de aer *8* și un manometru diferențial *9*.

Coloana este montată pe un vibrator mecanic *10* și este menținută în poziție verticală cu ajutorul unui dispozitiv de ghidare rigid *11*, montat pe bare verticale fixate de planșeu. Vibratorul mecanic prezintă posibilitatea reglării continue a frecvenței în domeniul 10—66 Hz și a amplitudinii de vibrare între 0,5 și 5 mm.

Comparînd metodele experimentale pentru determinarea vitezei minime de fluidizare, rezultă ca fiind mai adecvată metoda prin măsurarea căderii de presiune în strat a fluidului ca o funcție de debit.

Măsurarea căderii de presiune a aerului pe întreaga grosime a stratului de particule și observațiile vizuale au fost utilizate în acest studiu pentru stabilirea debitului minim de fluid la care stratul vibrat este fluidizat. Valoarea experimentală a vitezei minime de fluidizare în condiții vibrate, u_{mv}, este obținută din curbele de variație a căderii de presiune a aerului în strat. Descrierea amănunțită a modului de experimentare este inclusă într-o lucrare anterioară [27].

S-au realizat determinări experimentale pentru parametrii variabili: natura materialului, granulometrie, înălțime de strat, accelerație vibratorie.

Tabela 1

PROPRIETĂȚILE PARTICULELOR SOLIDE UTILIZATE ÎN DETERMINĂRILE EXPERIMENTALE

Numărul seriei de determinări / UM	Diametrul mediu al particulelor d_p, mm	Natura particulelor solide	Densitatea specifică a solidului ρ_p, g/cm³	Factorul de formă al particulelor φ_p
1	0,175	marmură	2,66	0,8
2	0,275			
3	0,45			
4	0,175	silicagel	0,983	0,77
5	0,25			
6	0,45			
7	0,25	polistiren	1,050	1
8	0,50			

Proprietățile substanțelor utilizate: diametrul mediu al particulelor solide, d_p, densitatea specifică a solidului, ρ_p, factorul de formă al particulelor, φ_p, conținute în tabela 1, au fost determinate experimental.

Înălțimea stratului fix fluidizat a variat între 33 și 70 mm, iar accelerația vibratorie între 12 750 și 96 630 mm/s² (între 1,3 și 9,85 g).

Rezultate experimentale și discuții

Informațiile experimentale proprii referitoare la variația vitezei minime de fluidizare pentru straturi de particule ce diferă prin d_p, ρ_p, efect electrostatic, cu parametrii de vibrare sînt redate în tabela 2.

Pe baza determinărilor experimentale efectuate pe straturi de particule solide cu proprietăți diferite la accelerații vibratorii diferite, se constată:

1. În cazul fluidizării în condiții vibrate, fluidizarea începe în primul moment la baza stratului și apoi în tot restul stratului, spre deosebire de fluidizarea nevibrată, cînd stratul se fluidizează începînd de la partea lui superioară. Explicația acestui fapt constă în aceea că la crearea stării fluidizate în condiții vibrate, participă și forța imprimată de vibrarea particulelor stratului, de natura forțelor de impact, în acest caz care se transmit printr-un pseudofluid compresibil.

2. Viteza minimă de fluidizare în condiții vibrate, u_{mv}, este tot timpul inferioară vitezei minime de fluidizare în condiții nevibrate, u_m; în funcție de proprietățile particulelor solide și valoarea accelerației vibratoare se obțin micșorări ale lui u_{mv} între 1,4 și 6,68 ori față de u_m.

3. Din determinările experimentale efectuate pe straturi de materiale cu aceleași proprietăți și în aceleași condiții de vibrare, însă cu înălțimi de strat diferite (33—70 mm) se constată că viteza minimă de fluidizare nu este influențată de înălțimea stratului.

Tabela 2

VARIAȚIA VITEZEI MINIME DE FLUIDIZARE ÎN CONDIȚII VIBRATE ÎN FUNCȚIE DE ACCELERAȚIA VIBRATOARE

u_m/u_{mv}

Nr. seriei	d_p	ρ_p	$\frac{a\omega^2}{g}$ / u_m	1,3	1,95	2,60	2,71	3,90	5,43	8,15	9,85
UM	mm	g/cm³	m/s	–	–	–	–	–	–	–	–
1	0,175	2,66	0,034	1,415	1,85	2	2,19	2,68	2,97	3,44	4,20
2	0,275	2,66	0,085	1,58	2	2,21	2,3	2,78	3,3	4,2	4,8
3	0,45	2,66	0,198	2,17	2,81	3,18	3,31	4,07	4,34	5	6,0
4	0,175	0,983	0,0085	2,28	2,8	3,12	—	3,85	4,55	5,9	6,25
5	0,25	0,983	0,0155	2	2,21	2,78	—	3,16	4,58	—	5,5
6	0,45	0,983	0,0565	2,5	3,2	3,66	—	4,2	4,7	6,25	6,68
7	0,25	1,050	0,0297	1,62	—	1,92	—	2,3	2,62	—	3
8	0,50	1,050	0,14	1,69	—	2	—	2,55	3,15	—	3,68

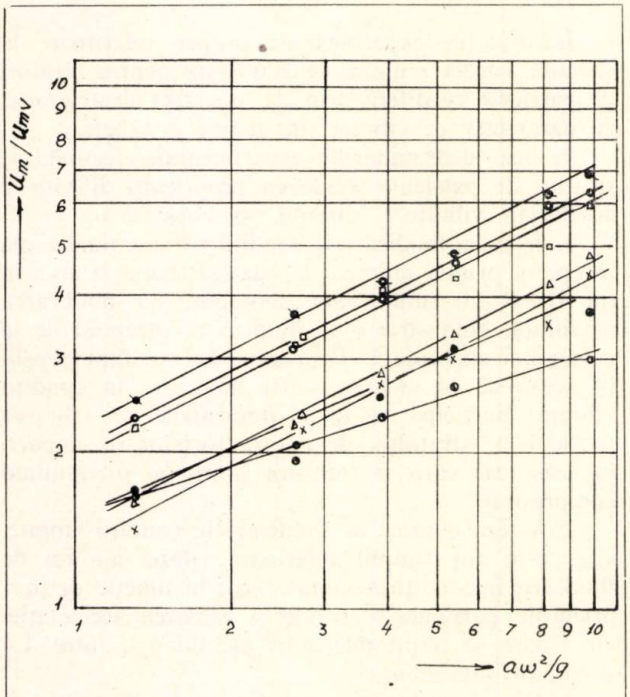


Fig. 2. Diagrama $u_m/u_{mv} - a\omega^2/g$ pentru seriile de determinări experimentale cuprinse în tabela 2:
Seria 1 – × Seria 2 – Δ Seria 3 – ◇ Seria 4 – ○ Seria 6 – ⌀ Seria 7 – ◐ Seria 8 – ●

4. Din reprezentarea grafică a raportului $\frac{u_m}{u_{mv}}$ funcție de raportul accelerațiilor vibratoare și gravitaționale $\frac{a\omega^2}{g}$ (fig. 2) rezultă că micșorarea vitezei minime de fluidizare în condiții vibrate este liniară cu creșterea raportului accelerațiilor; dependența acestor mărimi este de forma:

$$u_{mv} = C\, u_m \left[\frac{a\omega^2}{g}\right]^{-n} \qquad (2)$$

Exponentul n al raportului accelerațiilor practic nu variază cu diametrul particulelor pentru straturile de marmură și silicagel, $n \simeq 0{,}5$.

Pentru straturile de polistiren în care forțele interparticule de natură electrostatică sînt mari, valorile pentru n sînt sensibil influențate de diametrul particulelor în sensul micșorării lui cu micșorarea diametrului, de exemplu $n = 0{,}456$ pentru $dp = 0{,}5$ mm și $n = 0{,}36$ pentru $dp = 0{,}25$ mm. Aceasta se explică prin faptul că forțele interparticule sînt cu atît mai mari, cu cît particulele stratului sînt mai fine.

Constanta C din relația (2), inversul ordonatei la origine a dreptelor din figura 2, este în funcție de proprietățile particulelor solide.

★

Evoluția fenomenului de fluidizare în condiții vibrate este sensibil influențată, fluidizarea incipientă a stratului având loc la debite de gaz mult mai mici.

Determinările experimentale scot în evidență dependența vitezei minime de fluidizare în condiții vibrate de parametrii vibrației și de caracteristicile particulelor solide.

Deplasarea spre valori mai mici ale vitezelor gazului de fluidizare în condiții vibrate are influență pozitivă asupra structurii stratului fluidizat în sensul omogenizării acesteia.

În lucrare se obține relația de dependență între valorile u_{mv} cu accelerația vibratoare pe baza rezultatelor experimentale.

Notații

a — amplitudinea vibrației;
ω — viteza unghiulară;
$a\omega^2$ — accelerația vibratoare;
g — accelerația gravitațională;
u_m — viteza minimă de fluidizare;
u_{mv} — viteza minimă de fluidizare în condiții vibrate;
dp — diametrul mediu al particulelor solide;
ϱ_p — densitatea specifică a particulelor solide;
φ_p — factorul de formă al particulelor solide;
n, C — exponent, constantă.

Bibliografie

1. Fiklistov, I. N. și Axelrud, G. A. În: Inj. fiz. jurn., nr. 1 1964, p. 45.
2. Bolotnikov. F. S. și Romankov, P. G. În: J. Prikl. Him., **37**, 1964, p. 47.
3. Lemlich, R. În: Chem. Eng., **68**, nr. 10, 1961, p. 171.
4. Scanlan, J. A. În: Ind. Eng. Chem., **50**, nr. 10, 1958, p. 1 565.
5. Romero, J. B. și Johnson, L. N. În: Chem. Eng. Progr., Symp. Ser., **38**, 1962, p. 58.
6. Bretsnajder, S. și Iaşcik, M. În: Him. Prom., nr. 3, 1963, p. 211.
7. Wolk, W., Johnosn, C. A. și Stotler, H. H. În: Chem. Eng. Progr., **58**, 1962, p. 44.
8. Jigalov, S. F. În: Proțessî i aparatî sveklosaharnovo proizvodstva, Pișcepromizdat, 1958.
9. Bretsnajder, S., Lésniewicz, L. și Jaszczak – Skorupska, M. În: Bull. Acad. Polon. Sci., Ser. chim. **7**, 1959, p. 573.
10. Bretsnajder, S., Lésniewicz, L. și Jaszczak, M. În: Chem. Stos., nr. 3, 1958, p. 259.
11. Mitkevici, E. M. În: J. Prikl. Him., nr. 6, 1960, p. 1 263.
12. Cilenov, V. A. și Mihailov, N. V. În: Dokl. Akad. Nauk, **154**, 1964, p. 703.
13. Isaev, O. V., Ruslanova, L. A., Cilenov, V. A., Margolis, L. Ia., și Mihailov, N. V. În: Him. Prom., nr. 6, 1965, p. 471.
14. Cilenov, V. A. și Mihailov, N. V. În: Inj. Fiz. Jurn., **9**, nr. 2, 1965, p. 196.
15. Cilenov, V. A. și Mihailov, N. V. În: Jurn. fiz. him. **39**, nr. 2, 1965, p. 473.
16. Reed, T. M. și Fenske, M. R. În: Ind. Eng. Chem. **47**, 1955, p. 275.
17. Tetsuo, Yoshida. În: Kagaku Kogaku, **29**, 1965, p. 875, din C.A. 644626 f.
18. Smith, K. B. În: U.S.A. Patent 2542587, 1951.
19. Trofimov, I. V., Andrianov, K. A., Estrina, M. A. și Zilberg, G. A. În: Him. Prom. **41**, nr. 6, 1965, p. 468.
20. Bratu, Em., Jinescu, G., și Ruckenstein, E. Strat fluidizat vibrat. Comunicare la Congresul de fluidizare, Varșovia, 1964.
21. Wilhelm, R. H. și Kwauk, M. În: Chem. Eng. Progr., **44**, 1948, p. 201.
22. Miller, C. O. și Logwinuk, A. K. În: Ind. Eng. Chem., **43**, nr. 5, 1951, p. 1 120.
23. Harvat, W. și Havel, O. În: Paliva **33**, nr. 12, 1953, p. 253.
24. Ergun, S. În: Chem. Eng. Prog ., **48**, 1952, p. 89.
25. Baerg, A., Klassen, Y. și Gisher, P. E. În: Canad. J. Res., nr. 28, 1950, p. 287.
26. Rowe, P. N. și Henwood, G. A. În: Trans. Inst. Chem. Engineers **39**, 1961, p. 43.
27. Bratu, Em. și Jinescu, G. În: Studii și cercetări de chimie, Academia R.S.R., 1969,

RECENZII

A. P. KREȘKOV, L. N. BÎKOVA și H. A. KAZARIAN. **Titrarea în mediu neapos,** Editura tehnică, București, 1969 (traducere din limba rusă).

Apariția în limba română a cunoscutei lucrări a prof. A. P. Kreșkov și colaboratorii de la Catedra de chimie analitică a Institutului de tehnologie chimică „D. I. Mendeleev" din Moscova umple un gol în literatura noastră de specialitate. Aceasta pentru motivul că „reacțiile în soluții neapoase au început să se aplice nu numai în metodele clasice alcalimetrice și acidimetrice, redox, de precipitare și cu formare de complecși, ci și în metodele speciale ca cele de condensare, de adiție, de substituție, acetomercurimetrice etc." Domeniul de activitate al chimiei analitice se extinde astfel nebănuit de mult.

Într-adevăr, progresul științific și tehnic rapid din zilele noastre, în domeniul tehnologiilor celor mai diverse, impune chimiei analitice elaborarea de noi metode de analiză. Utilizarea soluțiilor neapoase constituie una dintre principalele căi de dezvoltare a chimiei analitice.

În cele șapte capitole, lucrarea (210 pagini, cu 583 referiri bibliografice) se ocupă de bazele teoretice ale chimiei analitice a soluțiilor neapoase, de purificarea și de deshidratarea dizolvanților neapoși, de titrarea bazelor, a acizilor și a sărurilor. Ultimul capitol tratează metodele de determinare a combinațiilor monomere și polimere organice și elemento-organice.

De la bun început cartea se remarcă prin masiva contribuție a colectivului profesorului A. P. Kreșkov la dezvoltarea acestui domeniu al analizei chimice, fapt care ridică mult valoarea lucrării.

Lucrarea recenzată reprezintă o valoroasă contribuție la literatura chimică de specialitate. Din marea varietate a problemelor tratate, cartea atrage de la început atenția asupra bogatelor posibilități pe care le au pentru chimistul analist reacțiile în medii neapoase, ceea ce, credem, poate constitui un îndemn pentru toți cei ce la locul lor de muncă vin în contact cu asemenea necesități.

G. Nicolau, N. Bărbulescu, C. Greff şi C. Bălăiţă: **Compuşi de incluziune ai tioureei cu spirani oxazolidinici**

În lucrarea de faţă se prezintă obţinerea unor compuşi de incluziune ai tioureei (aducţi) cu spirani oxazolidinici.

S-a cercetat influenţa exercitată de prezenţa, poziţia şi natura unor radicali grefaţi pe molecula spiranului de bază (7-oxa-14-aza-dispiro [5, 1, 5, 2] pentadecan), asupra condiţiilor de formare a compuşilor de incluziune, precum şi asupra stabilităţii acestora.

Stabilitatea aducţilor formaţi este reflectată în mod mulţumitor de temperatura de disociere în componenţi, şi anume, cu cît temperatura de disociere este mai ridicată şi cu cît intervalul de temperatură în care are loc disocierea este mai mic, cu atît aducţii formaţi sînt mai stabili [1, 2].

În tabela 1 sînt trecute temperaturile de disociere în componenţi ale aducţilor obţinuţi.

Tabela 1

	X	Y	Z	Temperatura de disociere, °C
I	CH_2	$-CH_2$	$>CH_2$	143—146
II	CH_3-CH	$-CH_2$	$>CH_2$	138—139
III	CH_2	CH_3-CH	$>CH_2$	102—105
IV	CH_2	$-CH_2$	$>N-CH_2-CH_3$	104—106
V	CH_3-N	$-CH_2$	$>CH_2$	110—120
VI	CH_3-CH_2-N	$-CH_2$	$>CH_2$	117—124
VII	$CH_3-(CH_2)_2-N$	$-CH_2$	$>CH_2$	140—144
VIII	$CH_2=CH-CH_2-N$	$-CH_2$	$>CH_2$	138—143
IX	$CH_3-(CH_2)_3-N$	$-CH_2$	$>CH_2$	155—157

Din tabela 1 reiese că introducerea unui atom de azot în poziţiile 3 sau 11 (compuşi nr. IV — VI) duce la o scădere a temperaturii de disociere a aducţilor şi, deci, a stabilităţii lor. De asemenea, poziţia aceleiaşi grupări influenţează şi ea asupra stabilităţii compuşilor de incluziune. Astfel, dacă se compară temperaturile de disociere ale aducţilor formaţi cu compuşii I, II şi III, se vede că introducerea unei grupe metil în poziţia 9 (compusul II), care are drept rezultat creşterea diametrului transversal al moleculei, duce la scăderea stabilităţii aductului, în timp ce aceeaşi grupare, introdusă în poziţia 11 (compusul III), nu influenţează sensibil stabilitatea aductului, deoarece diametrul transversal al moleculei nu se schimbă.

Dacă se compară compuşii de incluziune ai tioureei cu compuşii V — IX, în care variază lungimea catenei grefate la atomul de azot din poziţia 11, se vede că temperatura de disociere creşte cu numărul de atomi de carbon din radicalul grefat (fig. 1). În acelaşi timp, intervalul de temperatură de disociere scade cu creşterea numărului de atomi de carbon ai radicalului (fig. 2). Condiţiile de formare a aducţilor cu compuşii V — IX variază şi ele în mod regulat cu numărul de atomi de carbon din gruparea alchil, în sensul creşterii uşurinţei de formare a aducţilor o dată cu creşterea lungimii catenei din poziţia 11. Astfel, la compusul:

V — cristalele apar numai prin răcire cu gheaţă;

VI — cristalele apar prin răcire la robinet;

VII — cristalele apar la temperatura ca-
VIII — merei, după aproximativ 5 min.;

IX — cristalele apar spontan, la temperatura camerei.

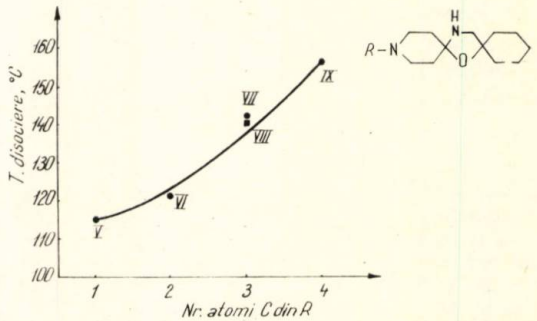


Fig. 1. Variaţia temperaturii de disociere a aducţilor în funcţie de numărul atomilor de carbon din *R* pentru compuşii V — IX.

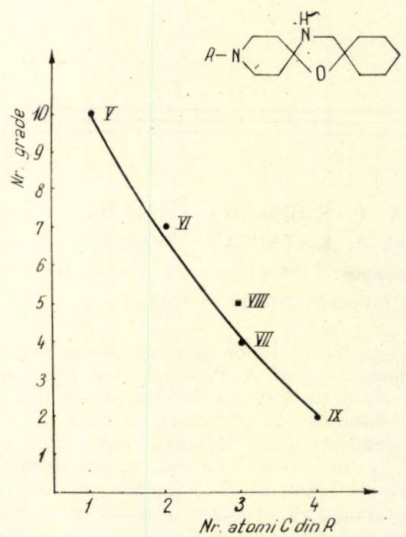
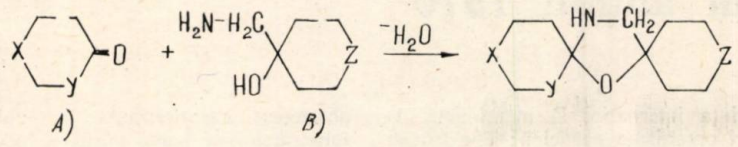


Fig. 2. Variaţia intervalului temperaturii de disociere (număr de grade Celsius) cu numărul de atomi de carbon din *R* pentru compuşii V — IX.

Compușii spiranici au fost obținuți după următoarea schemă generală de reacție [3—6]:



purifică, după îndepărtarea eterului, prin distilare sau recristalizare din eter de petrol.

Tabela 2

Substanța	p.t. °C	p.f.	Azot, %		p.t. picrat	Bibliografie
			calculat	găsit		
I	52	—	6,69	6,52	121—2°C	[3—5]
II	—	125°C/1,8 mm Hg	6,27	6,30	125—6	[4—5]
III	—	144°C/3 mm Hg	6,27	6,26	—	[5]
IV	51	—	11,76	11,98	—	[4]
V	65	—	12,50	12,85	152	[6]
VI	77,5	—	11,76	11,44	152,5	[4—6]
VII	60,5	—	11,11	11,48	127	[6]
VIII	73—4	—	11,20	11,17	132	[6]
IX	54	—	10,52	10,81	151	[6]

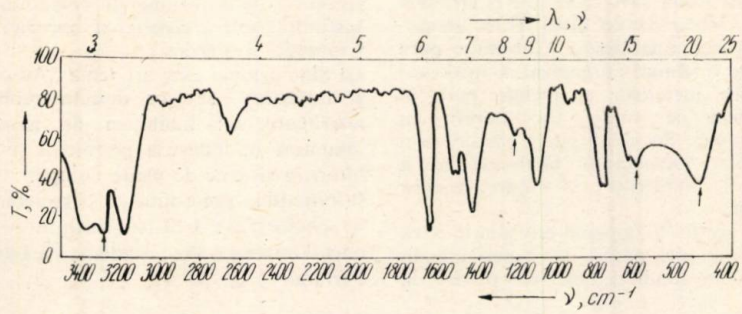


Fig. 4. Spectrul IR al aductului tiouree + 11-n-butil-7-oxa-11, 14-diaza-dispiro [5, 1, 5, 2] pentadecan. Sînt indicate prin săgeți absorbțiile caracteristice pentru aducții tioureei.

Se încălzesc pe baia de apă 0,1 moli derivat carbonilic (A) și 0,1 moli hidroxiamină (B), timp de 1/2—1 oră. Are loc o reacție exotermă și se separă apă. Produsul de reacție se extrage cu eter, se usucă și se purifică, după îndepărtarea eterului, prin distilare sau recristalizare din eter de petrol.

Constantele de caracterizare a spiranilor obținuți sînt trecute în tabela 2.

Aducții s-au obținut prin tratarea compușilor spiranici cu soluții de alcool metilic absolut sau de acetonă anhidră, saturate cu tiouree la 25°C. Cristalizarea aducților a avut loc fie imediat la temperatura camerei, la compușii de incluziune ce se formează spontan (I, II, VII — IX), fie prin răcire, la compușii de incluziune ce se formează mai greu (III — VI). Cristalele se filtrează și se spală cu eter de petrol.

Cristalele de aduct se prezintă sub formă de prisme hexagonale, caracteristice aducților tioureei [7—8] (fig. 3), cu temperaturi de topire de 179—180°C (se știe că temperatura de topire a aducților tioureei este de 180°C, indiferent de natura componentului inclus în rețeaua cristalină a tioureei) [11].

Formarea aducților a fost verificată și prin spectrele I.R., în care au apărut benzile de absorbție caracteristice pentru aducții tioureei [9, 10] (fig. 4).

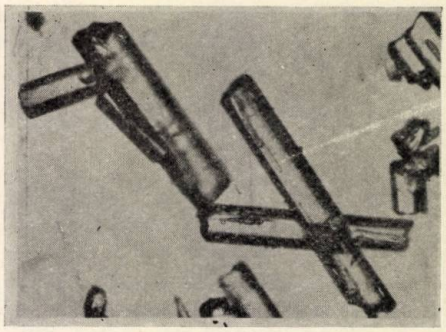


Fig. 3. Cristale de aduct tiouree + 11-*n*-butil-7-oxa-11, 14-diaza-dispiro [5, 1, 5, 2] pentadecan

1. Schlenk, W. Jr. În: Liebigs Ann. Chem. **565**, 1949, p. 204.
2. Terres, E. Brennstoff – Chem., **38**, 1957, p. 330.
3. Bărbulescu, N. și Stoica, E. În: Revista de chimie, București, **15**, 1964, p. 675.
4. Bărbulescu, N., Greff, C. și Bălăiță, C. În: Rev. Roum. Chim. **12**, 1967, p. 705.
5. Bărbulescu, N., Greff, C., Cocu, F. și Bălăiță, C. În: Revista de chimie, București, **19**, 1968, p. 369.
6. Bărbulescu, N., Greff, C. și Bălăiță, C. În: Revista de chimie, București **20**, nr. 4, 1969, p. 193.
7. Nicolau, G., Maior, O. și Cilievici, D. În: Rev. Roum. Chim., **12**, 1967, p. 691.
8. Bhatnagar, V. M. În: J. Sci. Ind. Res., **22**, 1963, p. 44.
9. Mecke, R., Kutzelnigg, W. În: Z. Analyst. Chem., **170**, 1959, p. 114.
10. Nishikawa Masao. În: Chem. and. Ind. (London), 1963, p. 256.
11. Schlenk, W. Jr. În: Liebigs Ann. Chem., **573**, 1951, p. 142.

Congrese, simpozioane, conferințe și expoziții internaționale în cursul anului 1970

Congres internațional al asociației protecției contra radiațiilor

Comitetul asociației protecției contra-radiațiilor din Anglia organizează cel de-al doilea Congres în mai 1970 la Brighton (Anglia). Tema congresului este „Radiația și omul".
Informații: Mr. Brian Godbold, Central Electricity Generating Board, Land House, Newgate Street, London E.C.1.

Simpozion asupra chimiei produșilor naturali

Organizat de Uniunea de Chimie Pură și Aplicată (IUPAC), va avea loc în iunie 1970, la Riga (U.R.S.S.), un simpozion cu privire la chimia produșilor naturali cuprinzînd ca teme:
— Chimia peptidelor și proteinelor.
— Chimia acizilor nucleici și nucleotidelor.
— Chimia lipidelor, inclusiv fizico-chimia membranelor.
— Chimia hidraților de carbon.
— Chimia altor produși naturali (steroide, antibiotice, alcaloizi, terpene etc.).
— Metode fizice.
Pentru informații: General Secretary of organizing Commitee of the Symposium, Institute for Chemistry of Natural Products, Ul. Vavilova 32, Moscova, U.R.S.S.

Conferința internațională asupra randamentelor, deformărilor și ruperea polimerilor

Pentru 31 martie — 3 aprilie 1970 este prevăzut să se țină la Cambridge (Anglia) conferința internațională menționată, la a cărei organizare participă: The British Polymer Physics Group, the British Society of Rheology, the Institution of the Rubber Industry, the Materials and Testing Group of the Institute of Physics and the Physical Society Materials Science Club, the Plastics and Polymer Group of the Society of Chemical Industry and Plastics Institute.
Informații: The Meetings Officer, The Institute of Physics and The Physical Society, 47, Belgrave Square, London S.W.11

Europlastique 70 eurocaoutchouc

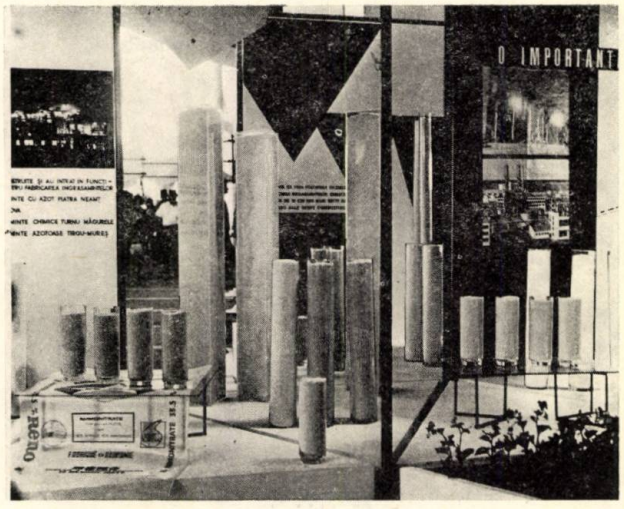
Între 2 și 10 iunie 1970 este în curs de organizare o expoziție internațională de industrie a cauciucului și a materialelor plastice, organizată de diferitele asociații de specialitate din Franța.

Simpozion internațional cu privire la „substanțe pure în știință și tehnică"

Între 4 și 8 mai 1970 se va ține la Dresden (R. D. Germania) cel de-al III-lea Simpozion internațional despre „substanțe pure în știință și tehnică" organizat de Institutul de fizica metalelor și metale pure al Academiei de Științe din Berlin, cu colaborarea Societății de chimie din Republica Democrată Germană și a Societății minierilor și siderurgiștilor germani.
Scopul acestui Simpozion este continuarea schimbului de păreri și experiențe în problemele fundamentale cu privire la obținerea, caracterizarea și aplicarea substanțelor de înaltă puritate, în special a substanțelor mono- și policomponente ale căror posibilități speciale de cercetare și aplicare se bazează pe eliminarea de elemente străine și perturbări de structură. Atenția specială se va acorda atît cercetărilor metalo-fizice, cît și problemelor fundamentale și metodice cu privire la obținerea și analitica substanțelor de puritate înaintată. Programul va cuprinde conferințe și comunicări ținute în limba germană, rusă și engleză. Pentru informații: Institut für Metallphysik und Reinmetalle der D.A.W. — Reinstoffsymposium. D.D.R. — 8020 — Dresden, Winterbergstrasse 28.

Simpozion european despre inhibitori de coroziune

Între 14 și 17 septembrie 1970 se va ține la Ferrara (Italia) cel de-al 3-lea Simpozion european despre inhibitori de coroziune, care va fi a 54-a manifestare a Federației europene de coroziune (în colaborare cu Institutul pentru cercetarea coroziunii al Universității Ferrara).
La Simpozionul care are tema „Adsorbție și inhibare", se vor discuta probleme referitoare la: inhibitori de mordare, inhibitori în industria petrolului și inhibitori în sisteme de răcire cu apă.
Informații se pot obține de la secretariatul Simpozionului: 3 SEIC. Instituto — Chimico-Università Via Scandiana 25, I-44 100 Ferrara.



„EREN 1969"
Un aspect din cadrul sectorului de industrie chimică

Vittorio Cariati*

FORMA ADECVATĂ + DIAMETRUL OPTIM AL GARNITURII = FLANȘE MAI BUNE

Economia însemnată atît în ceea ce privește manopera, cît și materialul, posibilă de realizat prin dimensionarea flanșelor cu calculator, este bine cunoscută[1].

Greutatea mai redusă a flanșei dimensionată pe calculator comparativ cu cea a flanșei calculată manual sau aleasă din catalog, se datorește în primul rînd faptului că eforturile unitare sînt făcute aproape egale cu solicitarea admisibilă în condițiile de lucru, pentru materialul considerat.

Se subliniază faptul că, fără a face nici o concesie în ceea ce privește siguranța în funcționare, pot fi obținute încă importante reduceri în greutate atît printr-o geometrie îmbunătățită a flanșei, care va optimiza distribuția eforturilor unitare, cît și prin determinarea diametrului optim al garniturii.

De altfel este evident că pentru fiecare caz există posibilitatea de a dimensiona un număr aproape nelimitat de flanșe diferite, dar este bine cunoscut că geometria flanșei și, în special, forma gulerului afectează în mod substanțial distribuția eforturilor unitare.

Ca urmare s-a ales o relație univocă care a permis să se furnizeze calculatorului, elementele necesare pentru stabilirea unei serii de flanșe avînd o geometrie asemănătoare.

Deoarece nu există nici o regulă pentru a stabili apriori care este cea mai convenabilă flanșă dintr-o serie, programul optimizează grosimea fiecărei flanșe a seriei așa ca eforturile unitare ale fiecăreia să devină aproape egale cu solicitarea admisibilă. În final programul determină flanșa cu greutate minimă dintre toate flanșele optimizate și, care, deci, sînt toate perfect acceptabile.

În timpul elaborării programului a rezultat că influența garniturii este determinantă pentru eforturile unitare și, deci, și pentru greutatea flanșei. De fapt s-a verificat că există o valoare a diametrului garniturii situată între diametrul extern cel mai mare posibil și diametrul intern cel mai mic posibil, care minimizează momentul total, care acționează asupra flanșei. În consecință, greutatea flanșei atinge o valoare minimă pentru o garnitură cu asemenea diametru.

Programul pentru dimensionarea flanșelor a fost primul pas făcut în pregătirea unui program complet pentru proiectarea mecanică, a schimbătoarelor de căldură. El a fost încă formulat ca un program total independent.

Metoda codului ASME pentru dimensionarea flanșelor a fost urmată strict.

S-a examinat la început aproape toate cazurile posibile de „proiecte" de „semiproiecte" și de „verificare" a flanșelor cu guler libere și plate și a inelelor de probă pentru schimbătoare de căldură.

Prin cazul de „proiect" se înțelege acela pentru care se cunoaște diametrul intern, condițiile de proiectare (temperatura și presiunea), materialele și solicitările admisibile pentru flanșe, buloane, garnitură și tipurile de suprafețe. Pe lîngă aceasta, pentru flanșele cu guler libere calculatorului i se indică grosimea peretelui vasului.

În toate cazurile adaosul admis pentru coroziune este una din datele de intrare.

Prin cazul de „semiproiect" se înțelege dimensionarea unei flanșe care trebuie să fie îmbinată cu o alta preexistentă.

În acest caz, în afara tuturor datelor valorice cerute pentru cazul de proiectare, este necesar să se furnizeze toate elementele care să permită îmbinarea flanșei existente cu cea nouă.

Aceasta înseamnă că trebuie să se dea lățimea garniturii, diametrul ei, diametrul cercului de așezare al buloanelor, diametrul exterior al flanșei, numărul și dimensiunea buloanelor.

Prin cazul de „verificare" se înțelege calculul eforturilor unitare ale flanșei și buloanelor în scopul de a verifica dacă sînt acceptabile în comparație cu

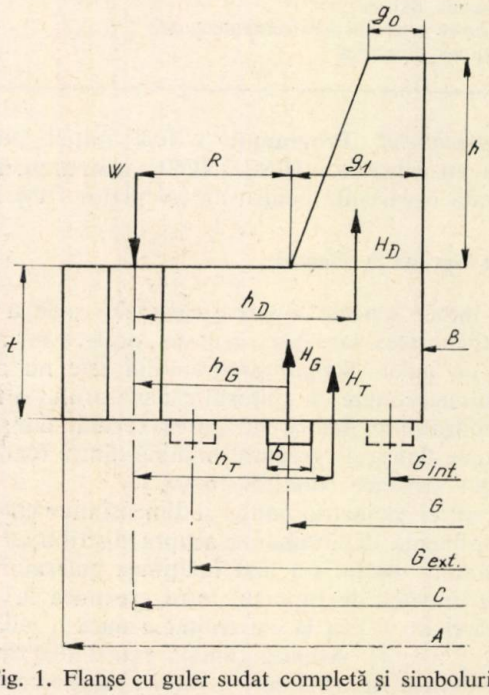


Fig. 1. Flanșe cu guler sudat completă și simboluri.

* Eurotecnica s.p.A — Milano.

solicitările admisibile. În acest caz este necesar să se furnizeze calculatorului datele din proiectul complet al flanşei, ceea ce înseamnă că trebuie indicată grosimea flanşei, grosimea gulerului la extremitatea mare şi mică şi înălţimea gulerului alături de toate datele indicate pentru cazul proiectului şi semiproiectului.

În figura 1 se prezintă un desen schematic al flanşei cu guler cu simbolurile pentru diferitele mărimi. Tabela 1 totalizează datele care trebuie furnizate calculatorului în cele trei cazuri menţionate.

Tabela 1

DATE DE INTRARE PENRU CAZUL DE „PROIECTARE"

— Tipul de flanşe (cu guler, sudată, liberă, inel de probă)
— Diametrul interior al flanşei
— Grosimea peretelui vasului
— Adaos de coroziune
— Tipul garniturii
— Tipul suprafeţei de îmbinare
— Temperatura de dimensionare
— Presiunea de dimensionare
— Efortul unitar admisibil pentru flanşe la temperatura de dimensionare
— Efortul unitar admisibil pentru flanşe la temperatura ambiantă
— Efortul unitar admisibil pentru buloane la temperatura de dimensionare
— Efortul unitar admisibil pentru buloane la temperatura ambiantă

DATE DE INTRARE SUPLIMENTARE NECESARE PENTRU CAZUL „SEMIPROIECTULUI"

— Lăţimea garniturii
— Diametrul mediu al garniturii
— Diametrul cercului purtător de şuruburi
— Diametrul exterior al flanşei
— Numărul de buloane
— Mărimea buloanelor

DATE DE INTRARE SUPLIMENTARE NECESARE PENTRU CAZUL DE „VERIFICARE"

— Grosimea flanşei
— Grosimea gulerului la extremitatea mare
— Înălţimea gulerului

Calculatorul. Programul a fost iniţial pregătit pentru un calculator IBM 360/50; mai tîrziu a fost elaborată o variantă pentru un calculator IBM 1 130.

Forma optimă a flanşei

Se indică schema logică a calculelor pentru cazul cel mai complex care este cazul de „proiectare" a unei flanşe cu guler. Scopul programului este nu numai să se dimensioneze cu ajutorul calculatorului o flanşă corespunzătoare pentru utilizarea cerută, dar să se determine flanşa de greutate minimă dintre toate cele care pot satisface condiţiile puse.

De altfel geometria flanşei şi dimensiunile gulerului au o influenţă determinantă asupra distribuţiei efortului unitar. Astfel s-a luat înălţimea gulerului h ca funcţie univocă de raportul între grosimea la extremitatea mare şi cea la extremitatea mică a gulerului (g_1/g_0), [2, 3, 4]. Această funcţie a fost determinată prin stabilirea ca egală cu 1 a valorii lui f, factorul de corecţie a rezistenţei gulerului, pentru a asigura cea mai bună distribuţie a ei între guler şi masa principală a flanşei. Funcţia aceasta este:

$$h = \frac{\sqrt{B g_0}}{21{,}36\ X - 14{,}94}\,(3{,}04\ X + 10{,}08 - \sqrt{(3{,}04\ X + 10{,}08)^2 - 101{,}6\ X\ (10{,}68\ X - 7{,}47)}) \quad (1)$$

unde:

$$X = \log_{10} \frac{g_1}{g_0} \quad (2)$$

Mărimile B şi g_0 fiind totdeauna între datele de intrare, rezultă că pentru orice valoare a raportului g_1/g_0 este posibil să se calculeze h, să se determine imediat toată geometria flanşei cu excepţia numai a grosimei. Deci, singurul lucru ce trebuie făcut este să se mărească grosimea flanşei plecînd cu o valoare minimă luată preliminar, pînă ce rezistenţa devine acceptabilă.

Dacă în acest mod trebuie să se calculeze mai multe flanşe fiind toate soluţii ale aceleiaşi probleme pentru valori crescătoare ale raportului g_1/g_0 (adică pentru valori crescătoare ale lui h), se va constata la început că greutatea flanşei scade. Aceasta depinde de influenţa favorabilă a gulerului asupra rezistenţei flanşei în ciuda creşterii greutăţii lui. La un anumit moment,

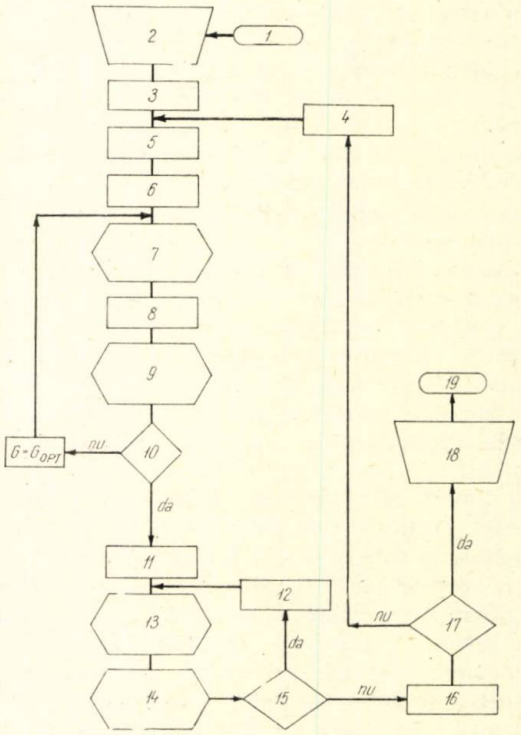


Fig. 2. Diagrama bloc simplificată a programului:

1 — pornire; *2* — citire şi tipărire date de intrare· „Determinarea datelor garniturii şi suprafeţei de etanşare"; *3* — se ia $g_1/g_0 = 1$; *4* — mărire g_1/go; *5* — calculul lui h; *6* — alegere preliminară a diametrului garniturii G; *7* — calculul încărcărilor şi al momentului total; *8* — calculul lăţimii garniturii; *9* — determinarea diametrului optim al garniturii, G_{OPT}; *10* — G ales este egal cu G_{OPT}; *11* — alegere preliminară a grosimii flanşei, t; *12* — se corectează t; *13* — calculul coeficienţilor de formă şi al factorilor pentru determinarea eforturilor unitare; *14* — calculul eforturilor unitare ale gulerului şi flanşei; *15* — eforturile unitare calculate sînt mai mari decît cele admisibile; *16* — memorizare, rezultate şi greutatea flanşei; *17* — g_1/g_0 este mai mare decît cel admis; *18* — optimizare, tipărire, rezultate; *19* — STOP.

extremitatea mare a gulerului devine așa de lată, încît este necesar să se mărească diametrul cercului buloanelor pentru a avea destul spațiu pentru a strînge buloanele. Aceasta provoacă o creștere a momentului total și implicit a grosimii flanșei. Din acest motiv flanșa devine mai grea drept consecință a celor două creșteri de diametru menționate și a creșterii grosimii care decurge de aici. De fapt acest program stabilește flanșa cu greutate minimă care corespunde condițiilor.

Figura 2 prezintă diagrama-bloc simplificată a programului pentru cazul de „proiectare".

Diametrul optim al garniturii

Pentru fiecare flanșă diametrul G al garniturii poate varia între valoarea G_{INT} limitată de diametrul interior al flanșei, și valoarea G_{EXT} limitată de diametrul circumferinței buloanelor:

$$G_{INT} \leqslant G \leqslant G_{EXT}. \tag{3}$$

Programul consideră următoarele valori:

$$G_{INT} = (B + 2c + b + 6) \text{ mm} \tag{4}$$

$$G_{EXT} = (B + 2c + 2g_1 + 10) \text{ mm} \tag{5}$$

Flanșele trebuie dimensionate pentru a satisface exigențele celui mai mare dintre două momente: momentul în condițiile de lucru M_{OP} și momentul în condițiile strîngerii inițiale și înainte ca presiunea să fie aplicată, M_{ATM}.

Momentul în condițiile de lucru M_{OP}

Momentul total în condițiile de lucru este egal cu suma a trei momente individuale, [2, 3, 4] (fig. 1).

$$M_{OP} = M_D + M_G + M_T. \tag{6}$$

Momentele individuale sînt fiecare produsul unui moment de braț de pîrghie cu încărcare sau forța corespunzătoare.

$$M_D = H_D \times (h_D) \tag{7}$$

$$M_G = H_G \times (h_G) \tag{8}$$

$$M_T = H_T \times (h_T) \tag{9}$$

Forțele și brațele de pîrghie au următoarele valori:

$$H_D = \frac{\pi}{4} B^2 P \tag{10}$$

$$H_G = W - H = 2\pi \text{ bm PG} \tag{11}$$

$$H_T = H - H_D = \frac{\pi}{4} G^2 P - \frac{\pi}{4} B^2 P \tag{12}$$

$$h_D = R + g_1/2 \tag{13}$$

$$h_G = \frac{C - G}{2} \tag{14}$$

$$h_T = \frac{R + g_1 + h_G}{2} \tag{15}$$

Introducînd valorile lui H_D, H_G, H_T, h_D, h_G, h_T, în ecuațiile 6, 7, 8, și 9 se obține:

$$M_{OP} = \frac{\pi}{16} P [- G^3 + (2R + 2g_1 + C - 16 \text{ bm}) G^2 + (16 \text{ bm} C + B^2) G + (2R - C) B^2]. \tag{16}$$

Toate celelalte valori fiind constante, momentul în condițiile de lucru M_{OP} este o funcție a diametrului mediu al garniturii G. Ecuația (16) este de tipul:

$$M_{OP} = \frac{\pi}{16} P (\alpha G^3 + \beta G^2 + \gamma G + \delta) = f(G) \tag{17}$$

Studiul calitativ al acestei funcții permite să se ajungă la concluzii interesante.

De fapt, pentru

$$\begin{cases} G = 0, \\ M_{OP} = \dfrac{\pi}{16} P \cdot \delta = \dfrac{\pi}{16} P B^2 (2R - C). \end{cases} \tag{18}$$

Pentru $G = O$, M_{OP} are o valoare negativă pentru toate cazurile de interes practic.

$$\text{Lim } M_{OP} = + \infty \tag{19}$$

$$G \to - \infty \tag{20}$$

$$\text{Lim } M_{OP} = - \infty$$

$$G \to + \infty$$

În afară de aceasta, o funcție de ordinul trei are trei rădăcini și admite numai un maxim și un minim.

Ca urmare pentru valorile indicate ale limitelor lui M_{OP} pentru $G \to - \infty$ sau $+ \infty$, se poate trage concluzia că valoarea lui G pentru care M_{OP} are un minim (G_1) se va găsi la stînga valorii lui G pentru care M_{OP} are un maxim (G_2).

Acestea fiind stabilite se determină derivata parțială a momentului M_{OP} în raport cu G. Maximul sau minimul lui M_{OP} există pentru valorile lui G obținute prin egalarea acestei expresii cu zero.

$$\frac{\partial M_{OP}}{\partial G} = 3\alpha G^2 + 2\beta G + \gamma = 0 \tag{21}$$

$$\alpha = -1 \qquad (< 0) \tag{22}$$

$$\beta = 2R + 2g_1 + C - 16 \text{ bm} \quad (\lessgtr \text{ sau } = 0) \tag{23}$$

$$\gamma = B^2 + 16 \text{ bm } C \qquad (> 0) \tag{24}$$

Maximele α și β fiind totdeauna de semn diferit, cele două rădăcini G_1 și G_2 sînt una negativă și cealaltă pozitivă. În figura 3 se arată comportarea calitativă a funcției $M_{OP} = f(G)$ care prezintă un minim pentru $G < 0$ (fără interes practic) și un maxim pentru $G > 0$.

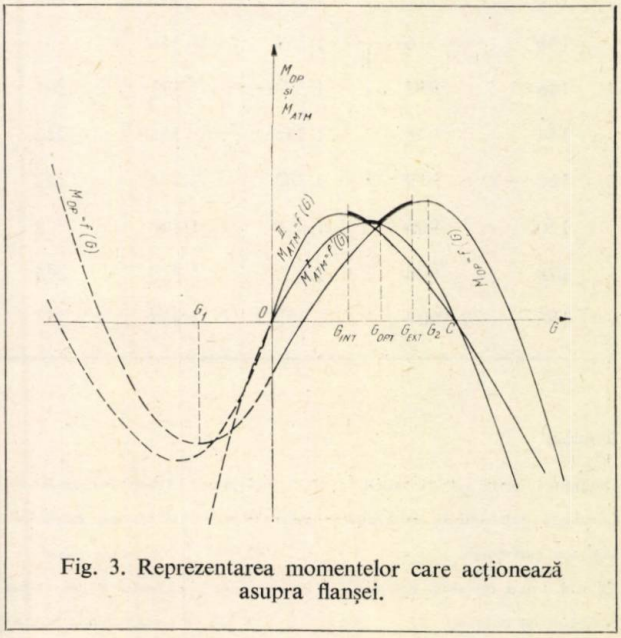


Fig. 3. Reprezentarea momentelor care acționează asupra flanșei.

Tabela 2

DIMENSIONAREA FLANȘEI CU GULER. CAZUL DE „PROIECTARE"

Tipul de flanșe	cu guler	Grosimea peretelui vasului	38 mm	Adaos de coroziune	0 mm
		Tipul de garnitură	azbest cu umplutură		
Diametrul interior al flanșei	850 mm			Tipul suprafeței de îmbinare	cu prag
		Solicitarea admisibilă pentru flanșă la temperatura de dimensionare	4,8 kg/mm²	Solicitarea admisibilă a bulonului la temperatura de dimensionare	4,2 kg/m²
Temperatura de dimensionare	650°C				
		Solicitarea admisibilă pentru flanșe la temperatura ambiantă	13,2 kg/mm²	Solicitarea admisibilă a bulonului la temperatura ambiantă	10,5 kg/mm²
Presiunea de dimensionare	30 kg/cm²				

g_1 mm	G mm	C mm	A mm	h mm	t mm	b mm	Numărul de buloane	Dimensiunea buloanelor, inch (țoli)	Greutatea, kg
38	892	1 064	1 198	0	190	26	20	2 3/4	834
42	904	1 090	1 210	18	170	24	24	2 1/2	793
50	890	1 106	1 226	45	150	24	24	2 1/2	765
58	906	1 122	1 242	66	135	24	24	2 1/2	752
66	892	1 122	1 236	83	115	22	28	2 1/4	667
74	908	1 138	1 252	98	115	22	28	2 1/4	723
82	909	1 154	1 268	112	110	22	28	2 1/4	752
90	910	1 170	1 284	125	110	22	28	2 1/4	809
98	911	1 186	1 300	137	115	22	28	2 1/4	898
106	927	1 202	1 316	148	120	22	28	2 1/4	991
114	928	1 218	1 332	159	120	22	28	2 1/4	1 057
122	929	1 234	1 348	170	125	22	28	2 1/4	1 158
130	915	1 238	1 340	180	125	22	36	2	1 180
138	916	1 254	1 356	191	130	22	36	2	1 287
146	917	1 270	1 372	201	130	22	36	2	1 365
154	918	1 286	1 388	212	135	22	36	2	1 482
162	919	1 302	1 404	222	135	22	36	2	1 567
170	905	1 310	1 406	233	140	22	40	1 7/8	1 661
178	906	1 326	1 422	244	140	22	40	1 7/8	1 754
186	907	1 342	1 438	255	145	22	40	1 7/8	1 893

Rezultate

Diametrul mediu al garniturii	892 mm	Diametrul mediu al cercului buloanelor	1,122 mm	Diametrul exterior al flanșei	1,236 mm
Grosimea gulerului la extremitatea mică	38 mm	Grosimea gulerului la extremitatea mare	66 mm	Înălțimea gulerului	83 mm
Lățimea garniturii	22 mm	Grosimea flanșei	115 mm	Efortul unitar longitudinal al gulerului	6,11 kg/mm²
Efortul unitar inelar al flanșei	2,91 kg/mm²	Efortul unitar radial al flanșei	3,49 kg/mm²		
Numărul de buloane	28	Dimensiunea bulonului	2 1/4	Greutatea medie a flanșei	667 kg

Tabela 3

1) COMPARAȚIA EFORTURILOR UNITARE ÎNTRE FLANȘELE CARE DIFERĂ NUMAI PRIN DIAMETRUL MEDIU AL GARNITURII
2) CELELALTE MĂRIMI SÎNT CORESPUNZĂTOARE CU CELE ALE FLANȘEI DIMENSIONATE ÎN TABELA 2

$G_{INT} = 7\,878$ mm $\qquad$ $G_{EXT} = 982$ mm

Flanșa	G	s_H	s_R	s_T	s_C	Observații	
						Eforturi unitare	Secțiunea buloanelor
1	878	6,40	3,65	3,05	5,02	S_C mai mare decît cea admisibilă	Suficient
2	888	6,20	3,53	2,95	4,86	S_C mai mare decît cea admisibilă	Suficient
3	892	6,11	3,49	2,91	4,80	Bun	Suficient
4	920	6,19	3,53	2,95	4,86	S_C mai mare decît cea admisibilă	Suficient
5	950	6,33	3,61	3,01	4,97	S_C mai mare decît cea admisibilă	Insuficient
6	982	6,42	3,66	3,06	5,04	S_C mai mare decît cea admisibilă	Insuficient

Momentul la strîngerea inițială M_{ATM}

Momentul în condițiile strîngerii inițiale și înainte de aplicarea presiunii interne este egal cu încărcarea bulonului la presiunea atmosferică W_{ATM} înmulțită cu brațul de pîrghie al garniturii h_G. Momentul de proiectare pentru flanșă este egal cu această valoare înmulțită cu raportul între rezistența admisibilă a flanșei în condițiile de lucru și la temperatura mediului ambiant [2, 3, 4].

$$M_{ATM} = W_{ATM} \cdot h_G \cdot \frac{S_{FO}}{S_{FA}} \tag{25}$$

Dar încărcarea bulonului și brațul de pîrghie au valorile:

$$W_{ATM} = 0{,}5\,(A_{BMIN} + A_{BACT})\,S_{ATM} \tag{26}$$

$$h_G = 0{,}5\,(C - G) \tag{27}$$

În mod normal A_{BACT} este aproape egal cu A_{BMIN} și, deci, ecuația (25) poate fi scrisă:

$$M_{ATM} = A_B S_{ATM} \cdot \frac{S_{FO}}{S_{FA}}\, 0{,}5\,(C - G) \tag{28}$$

Valoarea lui A_B (secțiunea totală a buloanelor) trebuie să fie luată egal cu cea mai mare din valorile următoare:

$$A_B^{I} = \frac{b\,\pi\,Gy}{S_{ATM}} \tag{29}$$

$$A_B^{II} = \left(2\pi\, bmP\, G + \frac{\pi P}{4}\, G^2\right) \frac{1}{S_{OP}} \tag{30}$$

Aceasta înseamnă că momentul în condițiile strîngerii inițiale are cea mai mare valoare dintre:

$$M_{ATM}^{I} = 0{,}5\,\frac{S_{FO}}{S_{FA}} \cdot \pi\, by\,(C\,G - G^2) = f'(G) \tag{31}$$

$$M_{ATM}^{II} = 0{,}5\,\frac{S_{FO}}{S_{FA}} \cdot \frac{S_{ATM}}{S_{OP}}\,(C - G)\,(2\pi\, bmP\, G + \frac{\pi P}{4}\, G^2) = f''(G) \tag{32}$$

Toate celelalte condiții fiind constante, momentul în condițiile strîngerii inițiale M_{ATM} este o funcție a diametrului mediu al garniturii G.

În figura 3 se arată comportarea ambelor funcții M_{ATM}^{I} și M_{ATM}^{II}. Se subliniază că $M_{ATM}^{I} = f'(G)$ este o parabolă în timp ce $M_{ATM}^{II} = f''(G)$ este o funcție de ordinul trei foarte asemănătoare cu $M_{OP} = f(G)$. În intervalul de interes practic $O \leqslant G \leqslant C$, cele două funcții M_{ATM}^{I} și M_{ATM}^{II} prezintă ambele un maxim și valori zero la extremități.

Referindu-se la figura 3 trebuie să se sublinieze că pozițiile relative ale celor trei funcții în interiorul limitelor $G_{INT} \leqslant G \leqslant G_{EXT}$ au numai valori de exemplificare.

În orice caz flanșa trebuie dimensionată pentru a satisface condițiile pentru cel mai mare dintre cele trei momente. Aceasta înseamnă că trebuie dimensionată flanșa luînd pentru fiecare valoare a lui G momentul corespunzător pe linia îngroșată din figura 3.

În cazul menționat, diametrul optim al garniturii este valoarea G_{OPT} indicată în figură. Deci, pentru $G < G_{OPT}$ flanșa trebuie dimensionată luînd ca moment total valoarea corespunzătoare a lui M_{ATM}^{I} sau M_{ATM}^{II}, pe cînd pentru $G > G_{OPT}$ flanșa trebuie dimensionată luînd ca moment total valoarea corespunzătoare a lui M_{OP}.

În orice caz ea trebuie dimensionată pentru un moment mai mare decît cel corespunzător la $G = G_{OPT}$. Rezultă că în corespondență cu fiecare formă a flanșei (raport g_1/g_0) există o valoare pentru diametrul garniturii la care corespunde un minim pentru momentul de proiectare și ca urmare, pentru greutatea flanșei. În programul prezentat diametrul optim al garniturii se determină printr-un program de subrutină.

Exemplu:

În tabela 2 s-a arătat calculul și rezultatele obținute pentru cazul obișnuit de „proiectare" pentru o flanșe cu guler. Calculatorul furnizează tipărit rezultatele pentru flanșele optimizate diferite obținute pentru valori crescătoare ale raportului g_1/g_0. În final el dă ca rezultat flanșa de greutate minimă. În continuare se

arată că orice alte mărimi fiind constante, diametrul ales al garniturii de 892 mm este realmente diametrul ei mediu optim. În acest scop se ia flanșa calculată în tabela 2 și se verifică eforturile unitare care apar în cinci flanșe care diferă de cea menționată numai prin diametrul mediu al garniturii. Solicitarea maximă admisă în condițiile de lucru este 4,8 kg/mm². Aceasta înseamnă că trebuie verificate următoarele inegalități:

Efortul unitar longitudinal al gulerului (S_H) $\leqslant 1{,}5 \times 4{,}8 =$ = 7,2 kg/mm².
Efortul unitar radial al flanșei (S_R) $\leqslant$ 4,8 kg/mm².
Efortul unitar inelar al flanșei (S_T) $\leqslant$ 4,8 kg/mm².
Mărimea expresiei $\frac{S_H + S_R}{2}$ sau $\frac{S_H + S_T}{2}$ (S_c) $\leqslant$ $\leqslant$ 4,8 kg/mm².

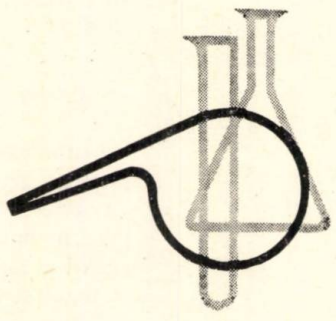
În tabela 3 este arătat clar că orice modificare în diametrul mediu al garniturii dă o creștere a eforturilor unitare ale flanșei peste solicitarea admisibilă. De fapt numai flanșa numărul 3 (cea dimensionată de calculator în tabela 2) are eforturi unitare acceptabile. În plus, creșterea diametrului mediu al garniturii peste o anumită valoare arată drept consecință că secțiunea buloanelor devine insuficientă.

SIMBOLURI

A = Diametrul exterior al flanșei
A_B = Aria secțiunii totale a buloanelor
A_{BMIN} = Aria secțiunii minime necesare totală a buloanelor
A_{BACT} = Aria secțiunii efective a buloanelor
B = Diametrul interior al flanșei
b = Lățimea efectivă de contract a garniturii
C = Diametrul cercului purtător de șuruburi
c = Adaos de coroziune
f = Factor de corecție pentru eforturile unitare ale gulerului
G = Diametrul mediu al garniturii
G_{EXT} = Diametrul exterior cel mai mare posibil al garniturii
G_{INT} = Diametrul interior cel mai mic posibil al garniturii
G_{OPT} = Diametrul mediu optim al garniturii
G_1, G_2 = Valori ale diametrului garniturii în punctele de maxim sau minim pentru funcția $M_{OP} = f(G)$
g_0 = Grosimea gulerului la extremitatea mică, respectiv grosimea peretelui vasului pentru flanșa cu guler
g_1 = Grosimea gulerului la extremitatea mare
H = Forța finală hidrostatică totală
H_D = Forța finală hidrostatică pe suprafața interioară a flanșei
H_G = Reacțiunea garniturii la compresiune
H_T = Diferența dintre forța finală hidrostatică totală și forța hidrostatică finală pe suprafața interioară a flanșei
h = Înălțimea gulerului
h_D = Distanța radială de la circumferința buloanelor la cercul pe care acționează H_D
h_G = Distanța radială de la circumferința buloanelor la forța de reacție a garniturii
h_T = Distanța radială de la circumferința buloanelor la cercul pe care acționează H_T
M_{ATM} = Momentul la strîngerea inițială
M_D = Momentul datorit lui H_D
M_G = Momentul datorit lui H_G
M_T = Momentul datorit lui H_T
M_{OP} = Momentul total care acționează asupra flanșei la temperatura și presiunea de lucru
m = Factorul garniturii
P = Presiunea de dimensionare
R = Distanța radială de la circumferința buloanelor la punctul de îmbinare al gulerului și flanșei
S_{ATM} = Efortul unitar maxim admisibil pentru buloane la temperatura ambiantă
S_{OP} = Efortul unitar maxim admisibil pentru buloane la temperatura de proiectare
S_{FA} = Efortul unitar maxim admisibil pentru materialul flanșei la temperatura ambiantă
S_{FO} = Efortul unitar maxim admisibil pentru materialul flanșei la temperatura de proiectare
S_C = Efortul unitar mediu avînd cea mai mare valoare între $\frac{S_H + S_R}{2}$ și $\frac{S_H + S_T}{2}$
S_H = Efortul unitar longitudinal
S_R = Efortul unitar radial al flanșei
S_T = Efortul unitar inelar al flanșei
t = Grosimea flanșei
y = Încărcarea unitară a garniturii montate
W_{ATM} = Încărcarea totală a bulonului
$\alpha, \beta, \gamma, \delta$ = Factori pentru funcția $M_{OP} = f(G)$

Bibliografie

1. Korelitz, T. H. HP/PR, iul. **43**, nr. 7, 1964.
2. Brownell, L. E. și Young, E. H. Process Equipment design, J. Wiley, & Sons, inc. 1959.
3. * * * ASME Boiler and Pressure Vessel Code Section VIII.
4. * * * Taylor Forge — Forged Steel Nozzles Welding Necks and large Diameter Flanges — Bulletin 502.



M. Löbel, F. Alexandrescu şi N. Tătaru*

Estimarea costului utilajelor pentru industria chimică

Datorită ritmului rapid de dezvoltare a industriei chimice şi a volumului corespunzător de investiţii pe care acest ritm l-a antrenat pe plan mondial, în ultimul deceniu, problema estimării cît mai corecte a investiţiilor necesare realizării unor instalaţii a devenit o preocupare din ce în ce mai acută atît pentru titularii de investiţii, cît şi pentru proiectanţii instalaţiilor respective.

În cadrul acestei acţiuni, estimarea costului utilajelor, care reprezintă suportul material în care se desfăşoară procesul de fabricaţie, constituie o problemă majoră.

Exigenţele impuse de conjuncturа actuală în estimarea cît mai corectă a costului utilajelor sînt determinate de o serie de factori, dintre care se menţionează:

— Ca urmare a efectului de scădere a investiţiei specifice cu creşterea capacităţii de producţie, la noile instalaţii se manifestă tendinţa creşterii continue a capacităţilor de producţie. Astfel, în decurs de numai 10 ani capacitatea economică a instalaţiilor de piroliză a crescut de la 30 000 la 300 000 t/an — etilenă, în prezent fiind puse în funcţiune instalaţii de 450 000 t/an. Exemple similare apar şi la instalaţiile de îngrăşăminte, de cauciuc sintetic şi alte produse. Ca urmare, efortul de investiţii pentru realizarea unei instalaţii noi creşte continuu în raport cu anii anteriori, aşa încît erorile de estimare la noile instalaţii, chiar cînd sînt de ordinul cîtorva procente, pot atinge în valoare absolută sume enorme ce pot periclita eficienţa economică a întregii investiţii.

— Varietatea mare de procedee şi posibilităţile largi de alegere a tehnologiei şi capacităţii de producţie pentru o instalaţie dată impun o analiză economică foarte amănunţită pentru alegerea soluţiei celei mai avantajoase în condiţiile date. Într-o astfel de analiză, estimarea incorectă a costului investiţiei este tot atît de periculoasă ca şi estimarea incorectă a evoluţiei preţului de vînzare a viitoarei producţii.

În acest sens, în unele ţări au şi început să apară efectele negative ale unor analize economice incomplete înainte de realizarea investiţiilor. Astfel, în ultimele luni, în publicaţiile de specialitate din S.U.A. anunţurile privind vînzarea tuturor utilajelor unor instalaţii ce au trebuit dezafectate după o funcţionare de numai un an de zile devin tot mai frecvente.

— În sfîrşit, un al treilea factor principal, care determină o exigenţă sporită în estimarea costurilor de investiţii, îl constituie ritmul rapid în care trebuie realizate noile instalaţii, pentru a nu se periclita economicitatea acestora chiar din primii ani de funcţionare, ca urmare a înlocuirii tehnologiilor chimice actuale cu altele îmbunătăţite.

Volumul mare de investiţii în industria chimică şi de prelucrare a ţiţeiului atît în ţările puternic industrializate, cît şi în cele în curs de industrializare, precum şi tehnologiile tot mai complexe aplicate în noile instalaţii au generat în rîndul titularilor de investiţii necesitatea achiziţionării de instalaţii „la cheie" realizate şi puse în funcţiune de grupuri de specialişti, care garantează atingerea parametrilor proiectaţi. Aceşti furnizori generali de instalaţii cunoscuţi în străinătate sub numele de firme de „engineering" sau de „contractor", au devenit factorii cei mai interesaţi în îmbunătăţirea metodelor de estimare a costurilor investiţiei, şi din aceasta în principal a costurilor utilajelor.

Numărul firmelor de engineering, care oferă instalaţii „la cheie" a crescut în ultimii ani în mod continuu, în prezent în ţările din vestul Europei o aceeaşi instalaţie putînd fi oferită de cel puţin cinci firme diferite în aceeaşi ţară.

Concurenţa dintre aceste firme, pe măsura creşterii numărului lor, a devenit tot mai ascuţită, aşa încît determinarea operativă şi precisă a costului instalaţiilor şi în mod expres al utilajelor, care constituie alături de know-how, partea principală a furniturii, a devenit una dintre condiţiile principale de existenţă a acestor firme. Aceasta, deoarece o evaluare acoperitoare într-o ofertă duce la necontractarea instalaţiei datorită concurenţei, iar o subevaluare antrenează pierderi însemnate pe care contractorul trebuie să le suporte.

În prezent, pe baza datelor culese, reiese că majoritatea acestor firme deţin, serii întregi de ecuaţii de costuri ale utilajelor pe tipuri constructive şi materiale de execuţie, fiind unanim recunoscut faptul că costul utilajelor variază după o funcţie exponenţială, caracteristică fiecărui tip constructiv şi material de execuţie în raport cu mărimea acestuia.

Gradul de precizie al ecuaţiilor de costuri ale utilajelor a devenit în ultimii ani atît de mare, încît folosind drept criteriu costul utilajelor, s-au elaborat metode de estimare a costului unor instalaţii complete sau a unor părţi de instalaţii gata montate. Din consultarea literaturii de specialitate rezultă că, în ţările puternic industrializate, s-au elaborat ecuaţii de costuri pentru majoritatea tipurilor de utilaje atît pentru cele aşa-numite standardizate, ca pompe, compresoare, centrifuge, suflante, filtre etc., cît şi pentru utilajele tehnologice nestandardizate, ca rezervoare, vase de reacţie cu amestecător, schimbătoare de căldură, coloane de rectificare, de absorbţie etc. Dată fiind ponderea importantă atît ca tonaj, cît şi ca valoare a aşa-numitelor utilaje tehnologice nestandardizate în instalaţiile din industria chimică şi de prelucrare a ţiţeiului, obiectul studiului nostru s-a limitat la această categorie de utilaje, utilajele tehnologice standardizate nefiind în ultimă analiză specifice numai industriei chimice, ci şi altor ramuri industriale, ca industria alimentară, industria de prelucrare a minereurilor, industria uşoară etc., în care ponderea acestei categorii de utilaje este de acelaşi ordin de mărime ca şi în industria chimică.

În plus, mai este de menţionat faptul că pentru majoritatea utilajelor standardizate sînt stabilite preţuri pe grupe de produse, în timp ce în cazul utilajelor tehnologice nestandardizate apar frecvent cazuri în care preţul trebuie determinat în funcţie de anumiţi parametri ale căror valori mai puţin uzuale fac ca acestea să nu se poată încadra în mărimile-standard.

Această situaţie impusă de varietatea mare de procedee şi capacităţi din instalaţiile industriei chimice imprimă multora dintre utilajele tehnologice un caracter net de unicat.

* Au mai colaborat: Naca Atena, Rodica Ţincu, Surdu, P. şi Tamaş, I.

Într-o lucrare anterioară* se arăta că pe baza unei analize statistice efectuate în străinătate asupra unui număr foarte mare de cazuri care acoperă întreaga diversitate de aparate şi utilaje cerute de industria chimică modernă, s-a ajuns la concluzia că, în funcţie de o caracteristică principală a utilajului cum ar fi, de exemplu, volumul de depozitare în cazul rezervoarelor sau suprafaţa de transfer în cazul schimbătoarelor de căldură, costul utilajului se poate exprima printr-o funcţie exponenţială de forma:

$$C = C_1 \left(\frac{M}{M_1} \right)^m \qquad (1)$$

în care:

C este costul utilajului de o mărime dată M a caracteristicii principale;

C_1 — costul cunoscut al unui utilaj de referinţă avînd mărimea cunoscută M_1 a caracteristicii principale;

M — mărimea caracteristicii principale a utilajului pentru care se urmăreşte determinarea costului C;

M_1 — mărimea caracteristicii principale a utilajului de referinţă al cărui cost este cunoscut C_1;

m — exponentul funcţiei.

La majoritatea tipurilor de utilaje, exponentul m este constant pentru un anumit tip de utilaj dintr-un anumit material de construcţie şi pentru un anumit interval de mărimi M al caracteristicii principale. Acest exponent variază pe baza aceloraşi date statistice, în funcţie de tipul de utilaj, între 0,05 şi 1,03.

Preţul de vînzare al utilajelor reflectă în ultimă analiză atît gradul de organizare al producţiei de utilaje, cît şi concepţia organizatorică adoptată în proiectarea şi execuţia acestora.

Din acest ultim punct de vedere concepţia tehnologilor chimişti şi a proiectanţilor de utilaje poate varia între două limite extreme, şi anume:

— Utilajele tehnologice pentru industria chimică, destinate unor operaţii fizice, cu tot caracterul lor de unicat, pot fi tipizate într-un număr convenabil de mărimi care să acopere majoritatea cazurilor uzuale, pentru care producţia poate fi organizată în condiţii mai economice şi cu o reducere simţitoare a ciclului de fabricaţie, respectiv a termenului de livrare. Acest avantaj foarte important în conjunctura actuală a industriei chimice poate deveni hotărîtor în realizarea în termen cît mai scurt a unor instalaţii chimice destinate lansării pe piaţă a unor produse noi. Din acest punct de vedere este grăitor exemplul firmei Pfaudler, care oferă o gamă largă de schimbătoare de căldură tubulare tipizate, cu termen de livrare de 10 zile de la lansarea comenzii, menţionînd însă că, în afara acestei game, poate construi orice alte schimbătoare cu termene de livrare mult mai mari.

Adepţii acestei opinii susţin în mod justificat o operativitate sporită în realizarea investiţiilor şi un preţ de cost în orice caz mai redus faţă de realizarea continuă de utilaje în unicat, chiar dacă utilajele tipizate apar puţin supradimensionate.

— O a doua concepţie porneşte de la ideea că dimensionarea funcţională a fiecărui utilaj în parte fiind posibilă de realizat în condiţii optimizate cu ajutorul calculatoarelor electronice, dimensiunile rezultate trebuie realizate fizic ca atare, aşa încît tipizarea utilajelor tehnologice, mai ales pentru utilaje cu capacităţi de producţie foarte mari, aşa cum apar în instalaţiile moderne, nu este operantă. Chiar şi în această ipoteză, în care la extrem se poate gîndi la o libertate totală dimensională, nu se poate concepe lipsa unui şir de dimensiuni pentru subansambluri sau elemente componente, ca ţevi, racorduri, diametre de virole determinate de diametrele corespunzătoare de funduri sau, mai precis spus, de matriţe pentru ambutisarea fundurilor, dimensiuni de flanşe sau altele.

Este evident că în oricare din ipoteze tipizarea subansamblurilor şi a elementelor componente uzuale ale utilajelor tehnologice este o necesitate fără de care nu se poate vorbi de o producţie organizată de utilaj chimic, cu un ciclu de fabricaţie corespunzător ritmului actual de realizare a investiţiilor şi cu un preţ de cost competitiv.

Această acţiune constituie o primă etapă absolut necesară, dar nu şi suficientă. Experienţa dobîndită într-o serie de ţări cu o industrie constructoare de utilaj chimic puternic dezvoltată, cum sînt U.R.S.S. şi R. F. a Germaniei care ocupă primul loc în lume în exportul de utilaj chimic, duc la concluzia că tipizarea utilajelor complete constituie o condiţie principală în simplificarea, unificarea, raţionalizarea şi ieftinirea proiectării, execuţiei şi montajului instalaţiilor chimice.

În cadrul sectorului de construcţii de utilaje pentru industria chimică şi de prelucrare a ţiţeiului din ţara noastră s-a păşit într-un ritm destul de susţinut la realizarea primei faze de producţie organizată de utilaje, şi anume la tipizarea de elemente componente şi de subansambluri comune utilajelor de tip recipient.

În acest sens, încă din anul 1967, în cadrul Institutului de cercetări şi proiectări de utilaj chimic şi rafinării, s-au elaborat norme de tipodimensiuni pentru principalele subansambluri de utilaje, ca virole, funduri, suporţi, flanşe de recipiente, racorduri, guri de vizitare, ferestre de observaţie şi altele.

Pe baza tipodimensiunilor acestor subansambluri, în cursul anului 1968 uzinele constructoare de utilaje au elaborat tehnologii pentru un număr limitat de elemente, dar suficient pentru determinarea ecuaţiilor de costuri.

Ecuaţiile de costuri elaborate în institut, pe baza tehnologiilor întocmite de uzinele constructoare de utilaje, au pornit de la ecuaţia generală (1), adaptată la parametrii geometrici sau fizici după care variază costul subansamblului sau al elementului component respectiv. Astfel, în cazul virolelor, al fundurilor elipsoidale şi al fundurilor conice costul variază în funcţie de diametrul subansamblului D şi de grosimea acestuia s după o ecuaţie de tipul:

$$C = C_1 \left(\frac{D}{D_1} \right)^m \cdot \left(\frac{s}{s_1} \right)^n \qquad (2)$$

în timp ce în cazul flanşelor pentru recipiente, al racordurilor cu flanşe şi al subansamblurilor care utilizează astfel de elemente componente, cum ar fi, de exemplu gurile de vizitare, costul variază în funcţie de diametrul D şi de presiunea P după ecuaţia de tipul:

$$C = C_1 \left(\frac{D}{D_1} \right)^m \cdot \left(\frac{P}{P_1} \right)^n \qquad (3)$$

Ţinînd seama de faptul că, după determinarea exponenţilor m şi n, toate valorile din membrul al doilea al ecuaţiei sînt cunoscute, pentru mărirea operativităţii în determinarea costurilor cu ajutorul ecuaţiilor (2 sau 3), acestea se pot scrie şi sub forma:

$$C = C_0 \cdot D^m \cdot s^n \qquad (4)$$

$$C = C_0 \cdot D^m \cdot P^n \qquad (5)$$

în care:

$$C_0 = \frac{C_1}{D_1^m \cdot s_1^n} \quad \text{(în ecuaţia 4);}$$

şi:

$$C_0 = \frac{C_1}{D_1^m \cdot P_1^n} \quad \text{(în ecuaţia 5).}$$

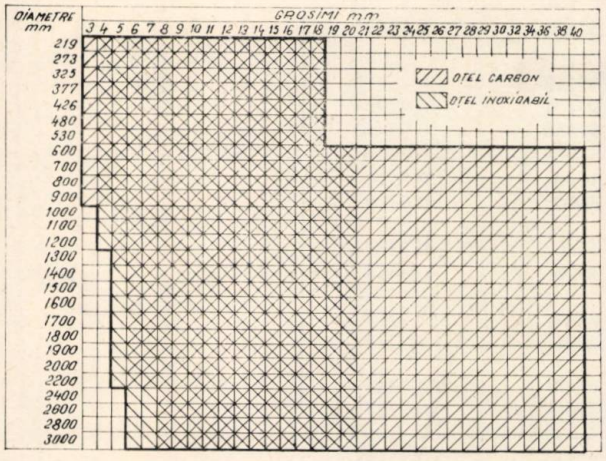
---

* Principii de estimare a costului utilajelor din industria chimică Muscan, A., Löbel, M., Băntoiu, M. În: Rev. Chim., **16**, nr. 5, mai 1965, p. **278**.

Este de menţionat faptul că ecuaţiile de costuri au un domeniu de valabilitate limitat între două mărimi, în afara acestor limite putînd apărea erori mari.

În tabela 1 se indică domeniul de utilizare a ecuaţiei de costuri pentru fundurile elipsoidale.

Tabela 1



Este de remarcat faptul că pentru acoperirea întregului domeniu uzual al fundurilor elipsoidale apar, pentru un anumit material de execuţie, două ecuaţii, respectiv aceeaşi ecuaţie cu două serii de valori pentru exponenţii m, n şi coeficientul C_0, ca urmare a modificării tehnologiei de fabricaţie a fundurilor elipsoidale, şi anume prin ambutisarea unui disc pînă la diametrul de 1 600 mm şi din segmenţi pentru diametre de peste 1 600 mm.

Influenţa materialului de execuţie se reflectă în ecuaţia de cost prin valori diferite ale celor doi exponenţi şi ale coeficientului C_0 pentru fiecare material în parte.

În tabela 2 se exemplifică acest efect pentru fundurile elipsoidale confecţionate din cinci materiale diferite.

Tabela 2

		OL 37,2 k	OL 42,2 k	OL 52,4 A	W1. 4541	W1. 4571
$219 \leqslant D \leqslant 1\,600$ $3 \leqslant S \leqslant 40$	m	1,1540	1,1540	1,1540	1,6548	1,6548
	n	0,5510	0,5510	0,5369	0,7259	0,7264
$1\,700 \leqslant D \leqslant 3\,000$ $5 \leqslant S \leqslant 40$	m	1,3971	1,3970	1,3970	1,5906	1,5906
	n	0,8310	0,8310	0,8463	0,9722	0,9727

Pentru determinarea exponenţilor m şi n, precum şi a coeficientului C_0 s-a procedat în felul următor:

a. Pentru determinarea exponentului m pe baza valorilor rezultate din tehnologiile elaborate de uzinele constructoare de utilaje din ecuaţia (4) rezultă pentru două elemente componente similare cu preţurile C_1, C_2, avînd aceeaşi grosime Si_1 şi diametre diferite Di_1 şi Di_2:

$$Ci_1 = C_0\ Di_1^m\ Si_1^n$$
$$Ci_2 = C_0\ Di_2^m\ Si_2^n \qquad (6)$$

$$\frac{Ci_1}{Ci_2} = \left(\frac{Di_1}{Di_2}\right)^m \qquad (7)$$

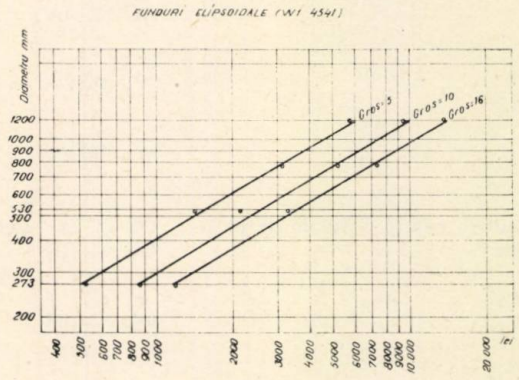
$$\text{Din ecuaţia 7 rezultă: } m = \frac{\log \dfrac{Ci_1}{Ci_2}}{\log \dfrac{Di_1}{Di_2}} \qquad (8)$$

b. Pentru determinarea exponentului n pe baza valorilor rezultate din tehnologiile elaborate de uzinele constructoare de utilaj chimic din ecuaţia (4), rezultă pentru două elemente similare cu preţurile Ci_1, Ci_2, avînd acelaşi diametru Di_1 şi grosimi diferite si_1 şi si_2:

$$Ci_2 = C_0\ Di_1^m\ si_1^n \qquad (9)$$
$$Ci_2 = C_0\ Di_1^m\ si_2^n$$

$$\frac{Ci_1}{Ci_2} = \left(\frac{si_1}{si_2}\right)^n \qquad (10)$$

$$\text{Din ecuaţia (10) rezultă: } n = \frac{\log \dfrac{Ci_1}{Ci_2}}{\log \dfrac{si_1}{si_2}} \qquad (11)$$



c. Pentru determinarea coeficientului C_0 din ecuaţia (4), rezultă că pentru un element component cu preţul Ci, de grosime si şi diametrul Di:

$$Ci = C_0\ Di^m\ si^n \qquad (12)$$

$$C_0 = \frac{Ci}{Di^m\ si^n} \qquad (13)$$

d. Pentru ecuaţia (5) $C = C_0 \cdot D^m\ P^n$, valorile C_0, m şi n se calculează prin metode similare celor descrise anterior.

Ecuaţiile deduse prin metoda descrisă au fost verificate în sensul că s-au făcut comparaţii între valorile obţinute în tehnologia propusă de uzinele constructoare şi cele rezultate din rezolvarea ecuaţiilor determinate, constatîndu-se abateri de ambele sensuri de ordinul a mai puţin de 5%, aşa cum rezultă din figura 1.

În cadrul acţiunii de costimare a elementelor componente şi a subansamblurilor de utilaje pentru industria chimică şi de prelucrare a ţiţeiului, s-au determinat într-o primă etapă ecuaţiile de cost, indicate în tabela 3.

Avantajele pe care le prezintă metoda de determinare a costului subansamblurilor pentru utilaje chimice cu ajutorul ecuaţiilor exponenţiale de tipul ecuaţiilor (2) sau (3) sînt următoarele:

1. Se realizează o corelare corectă de preţuri între mărimile diferite ale aceluiaşi tip de component.

2. Se elimină unele anomalii accidentale ale preţului de cost atunci cînd acestea sînt determinate de condiţii subiective sau de tehnologii depăşite.

3. Se poate determina rentabilitatea fabricaţiei unor anumite subansambluri în uzine diferite şi organiza o profilare corectă a producţiei unor subansambluri în anumite uzine, în funcţie de rentabilitatea acestora.

4. Se pot face cu maximum de operativitate reaşezări parţiale ale preţurilor în funcţie de nevoile concrete ale economiei.

5. Prin însumarea costului subansamblurilor unui utilaj se poate determina cu uşurinţă preţul de cost al utilajului complet înainte de a fi executat, realizîndu-se astfel o estimare corectă a costului utilajelor pe parcursul elaborării studiului tehnico-economic, în care este necesară efectuarea unei analize economice a eficienţei investiţiei pe baze certe şi nu pe baze aproximative.

6. Se creează condiţiile necesare optimizării unor tipuri de utilaje, care pot fi apoi tipizate sau chiar standardizate.

Tabela 3

Tipul ecuației		$C = C_0 \, L^m \, s^n$		
Tipul subansamblului	Material	Valorile exponenților, m	n	Domenii de utilizare
1. Mantale cilindrice	OL 37. 2K sau OL 42. 2K	0,87624	0,83438	$600 \leqslant D \leqslant 3\,200$ $3 \leqslant s \leqslant 40$
	OL 52. 4A	0,92213	0,86227	
	W1 4541	0,93171	0,92986	
	W1 4571	0,91550	0,95940	
2. Funduri elipsoidale	OL 37 2K sau OL 42 2K	1,1540 1,3970	0,5510 0,8310	$219 \leqslant D \leqslant 3\,000$ $3 \leqslant S \leqslant 40$
	OL 52. 4A	1,1540 1,3970	0,5369 0,8463	
	W1 4541	1,6548 1,5906	0,7259 0,9722	
	W1 4571	1,6548 1,5906	0,7264 0,9727	
3. Gulere pentru mantale de încălzire	OL 37 2K sau OL 42. 2K	1,20113 1,16437 1,19229	0,7389 0,7389 0,7389	$700 \leqslant D \leqslant 3\,000$ $4 \leqslant s \leqslant 14$
	OL 52. 4A	1,20113 1,16437 1,19229	0,7176 0,7176 0,7176	
	W1 4541	1,39398 1,35189 1,37939	0,8184 0,8184 0,8184	
	W1 4571	1,39398 1,35189 1,37939	0,8581 0,8581 0,8581	
4. Plăci tubulare simple negăurite	W1 4541 sau W1 4571	1,4459	0,9787	$200 \leqslant D \leqslant 1\,200$ $3 \leqslant s \leqslant 11$
5. Plăci tubulare cu rol de flanșă negăurite	Oțel Carbon	1,0936	1,63156	$200 \leqslant D \leqslant 1\,200$ $22 \leqslant s \leqslant 110$
6. Funduri conice racordate, cu unghiul la vîrf de 60° și baza mică de 400 mm	OL37.2K OL42.2K	1,5662 1,5662	0,4865 0,4865	$600 \leqslant D \leqslant 3\,000$ $3 \leqslant S \leqslant 14$
	OL 52.4A	1,5662	0,46829	
	W1 4541	1,7957	0,80788	
	W1 4571	1,7957	0,80788	
7. Funduri conice racordate, cu unghiul la vîrf de 60° și baza mică de 800 mm	OL 37.2K sau OL 42.2K	1,7299	0,4865	$900 \leqslant D \leqslant 3\,000$ $6 \leqslant S \leqslant 20$
	OL 52.4A	1,7299	0,46829	
	W1 4541	2,1554	0,80788	
	W1 4571	2,1554	0,80788	
8. Funduri conice racordate, cu unghiul la vîrf de 90° și baza mică de 400 mm	OL 37.2K sau OL 42.2K	1,4103	0,43043	$600 \leqslant D \leqslant 3\,000$ $3 \leqslant S \leqslant 14$
	OL 52.4A	1,4103	0,4122	
	W1 4541	1,6123	0,77161	
	W1 4571	1,6123	0,77161	
9. Funduri conice racordate, cu unghiul la vîrf de 90° și baza mică de 800 mm	OL 37.2K sau OL 42.2K	1,5086	0,43043	$900 \leqslant D \leqslant 3\,000$ $6 \leqslant S \leqslant 20$
	OL 52.4A	1,5086	0,4122	
	W1 4541	1,9196	0,77161	
	W1 4571	1,9196	0,77161	

Tabela 3 *(continuare)*

Tipul ecuației		$C = C_0\ D^m\ s^n$		
Tipul subansamblului	Material	Valorile exponenților, m	n	Domenii de utilizare
10. Funduri conice racordate, cu unghiul la vîrf de 120° și baza mică de 400 mm	OL 37.2K sau OL 42.2K	1,4637	0,4446	$600 \leqslant D \leqslant 3\,000$ $3 \leqslant S \leqslant 14$
	OL 52.4A	1,4637	0,4301	
	W1 4541	1,7290	0,7477	
	W1 4571	1,7290	0,7477	
11. Funduri conice racordate, cu unghiul la vîrf de 120° și baza mică de 800 mm	OL 37.2K sau OL 42.2K	1,5334	0,4446	$900 \leqslant D \leqslant 3\,000$ $6 \leqslant S \leqslant 20$
	OL 52.4A	1,5334	0,4301	
	W1 4541	2,0226	0,7477	
	W1 4571	2,0226	0,7477	
12. Funduri conice neracordate, cu unghiul la vîrf de 60° și baza mică de 400 mm	OL 37.2K sau OL 42.2K	1,5845	0,6323	$600 \leqslant D \leqslant 3\,000$ $3 \leqslant S \leqslant 14$
	OL 52.4A	1,5845	0,6111	
	W1 4541	1,9156	0,8681	
	W1 4571	1,9156	0,8681	
13. Funduri conice neracordate, cu unghiul la vîrf de 60° și baza mică de 800 mm	OL 37.2K sau OL 42.2K	1,7174	0,6323	$900 \leqslant D \leqslant 3\,000$ $6 \leqslant S \leqslant 20$
	OL 52.4A	1,7174	0,6111	
	W1 4541	2,3873	0,8681	
	W1 4571	2,3873	0,8681	
14. Funduri conice neracordate, cu unghiul la vîrf de 90° și baza mică de 400 mm	OL 37.2K sau OL 42.2K	1,6152	0,6056	$600 \leqslant D \leqslant 3\,000$ $3 \leqslant S \leqslant 14$
	OL 52.4A	1,6152	0,5848	
	W1 4541	1,8379	0,9064	
	W1 4571	1,8379	0,9064	
15. Funduri conice neracordate, cu unghiul la vîrf de 90° și baza mică de 800 mm	OL 37.2K sau OL 42.2K	1,7008	0,6056	$900 \leqslant D \leqslant 3\,000$ $6 \geqslant S \leqslant 20$
	OL 52.4A	1,7008	0,5848	
	W1 4541	2,1621	0,9064	
	W1 4571	2,1621	0,9064	
16. Funduri conice neracordate, cu unghiul la vîrf de 120° și baza mică de 400 mm	OL 37.2K sau OL 42.2K	1,2521	0,5159	$600 \leqslant D \leqslant 3\,000$ $3 \leqslant S \leqslant 14$
	OL 52.4A	1,2521	0,4980	
	W1 4541	1,7312	0,8334	
	W1 4571	1,7312	0,8334	
17. Funduri conice neracordate, cu unghiul la vîrf de 120° și baza mică de 800 mm	OL 37.2K sau OL 42.2K	1,3808	0,5159	$900 \leqslant D \leqslant 3\,000$ $6 \leqslant S \leqslant 20$
	OL 52.4A	1,3808	0,4980	
	W1 4541	2,1161	0,8334	
	W1 4571	2,1161	0,8334	
Tipul ecuației		$C = C_0\ D^m\ P^n$		
18. Flanșă compusă cu etanșare netedă	Oțel carbon neplacat	1,39	0,08	$600 \leqslant D \leqslant 3\,000$ $1 \leqslant p \leqslant 16$
		1,39	0,153	
	Oțel carbon placat cu W1 4541 sau W1 4571	1,282	0,093	
		1,282	0,14	
19. Flanșă compusă cu etanșare canal pană	Oțel carbon neplacat	1,483	0,4089	$600 \leqslant D \leqslant 2\,400$ $6 \leqslant P \leqslant 16$
	Oțel carbon placat cu W1 4541 sau W1 4571	1,53	0,3105	
20. Flanșă cu gît	Oțel carbon neplacat	1,9755	0,60235	$600 \leqslant D \leqslant 2\,200$ $10 \leqslant P \leqslant 64$
	Oțel carbon placat cu W1 4541 sau W1 4571	1,8223	0,48668	

Tabela 3 *(continuare)*

Tipul ecuației		$C = C_0 D^m P^n$		
Tipul subansamblului	Material	Valorile exponenților, m	n	Domenii de utilizare
21. Ferestre de observație	Oțel carbon neplacat	0,6777	0,1219	$32 \leqslant D \leqslant 125$ $6 \leqslant P \leqslant 40$
	Oțel carbon placat cu W1 4541 sau W1 4571	0,6630	0,1619	
22. Racorduri cu contraracorduri cu flanșă plată sudată	Oțel carbon	0,88681	0,25843	$20 \leqslant D \leqslant 300$ $6 \leqslant P \leqslant 25$
23. Racorduri cu contraracorduri cu flanșă plată sudată și flanșă oarbă	Oțel carbon	0,88768	0,33252	
24. Racorduri cu contraracorduri cu flanșă cu gît	Oțel carbon	0,89952	0,25231	$20 \leqslant D \leqslant 300$ $6 \leqslant P \leqslant 64$
25. Racorduri cu contraracorduri cu flanșă cu gît și flanșă oarbă	Oțel carbon	0,94771	0,38427	
26. Racorduri cu contraracorduri cu flanșă plată sudată placată	Oțel carbon placat cu W1 4541 sau W1 4571	1,03314	0,15186	$20 \leqslant D \leqslant 300$ $6 \leqslant P \leqslant 25$
27. Racorduri cu contraracorduri cu flanșă plată placată și flanșă oarbă placată	Oțel carbon placat cu W1 4541 sau W1 4571	1,02557	0,34083	
28. Racorduri cu contraracorduri cu flanșă liberă pe țeavă cu inel sudat	Oțel carbon	1,1387	0,1956	$20 \leqslant D \leqslant 300$ $6 \leqslant P \leqslant 40$
29. Racorduri cu contraracorduri cu flanșă liberă pe țeavă cu inel sudat și flanșă oarbă placată	Oțel carbon placat cu W1 4541 sau W1 4571	1,1648	0,2364	
30. Guri de inspecție și vizitare, cu capac fix, cu flanșă plată și etanșare netedă	Oțel carbon	1,91010	0,22500	
	Oțel carbon placat cu W1 4541	1,49480	0,07940	D = 150—600
	Oțel carbon placat cu W1 4571	1,49480	0,07940	P = 0,7—25
31. Guri de inspecție și vizitare, cu capac fix, cu flanșă plată și etanșare canal-pană	Oțel carbon	1,72500	0,23800	
	Oțel carbon placat cu W1 4541	0,93179	0,05265	D = 150—600
	Oțel carbon placat cu W1 4571	0,93179	0,05265	P = 6—25
32. Guri de inspecție și vizitare, cu capac rabatabil, cu flanșă plată și etanșare netedă	Oțel carbon	1,25880	0,07883	
	Oțel carbon placat cu W1 4541	1,81030	0,24043	D = 150—500
	Oțel carbon placat cu W1 4571	1,81030	0,24043	P = 2,5—25
33. Guri de inspecție și vizitare, cu capac rabatabil, cu flanșă plată și etanșare canal-pană	Oțel carbon	1,33624	0,16139	
	Oțel carbon placat cu W1 4541	1,33810	0,14720	D = 150—500
	Oțel carbon placat cu W1 4571	1,33810	0,14720	P = 6—25

T. D. Ionescu, G. Tudorache şi I. Răduleţ

Recuperarea bioxidului de sulf din gazele reziduale prin schimb ionic

De la fabricile de acid sulfuric, de la termocentrale şi din industria metalurgică, rezultă cantităţi mari de gaze reziduale, cu conţinut variabil de bioxid de sulf, cu urmări dăunătoare asupra culturilor din împrejurimi şi asupra vieţuitoarelor. Pierderile de bioxid de sulf din aceste gaze reziduale se cifrează la zeci de mii de tone de sulf anual.

Problema recuperării bioxidului de sulf din gazele reziduale este tot mai mult luată în consideraţie de către tehnica modernă, datorită grijii de a nu fi impurificată atmosfera şi necesităţilor tot mai mari de sulf recuperabil.

În literatura de specialitate, pe lîngă numeroasele metode existente cu privire la recuperarea bioxidului de sulf din gazele reziduale, în ultimii ani au apărut indicaţii în legătură cu posibilitatea aplicării schimbătorilor de ioni în această direcţie [1, 2, 3].

Partea experimentală

În lucrarea de faţă, s-a studiat reţinerea bioxidului de sulf din gazele reziduale, pe anioniţi în stare umedă, cu bazicităţi diferite. Caracteristicile ioniţilor folosiţi sînt date în tabela 1.

Tabela 1

CARACTERISTICILE ANIONIŢILOR

Denumirea anionitului	Compoziţia chimică (răşina de bază)	Grupe active	Caracterul	Capacitatea de schimb utilă mechiv/ml
Relite 2 A	polistirenică	$-CH_2-N(CH_3)(CH_3)(CH_2-CH_2-OH)OH$	puternic bazic tip II	—
Relite 2 AS	polistirenică	,,	puternic bazic tip II poros	—
Kastel A_{100}	epoxi-poliaminică	amino şi cuaternare de amoniu (10%)	mediu bazic	1,3
Kastel A_{300}	polistirenică	$-CH_2-N(CH_3)(CH_3)(CH_2-CH_2-OH)OH$	puternic bazic tip II	—
Kastel A_{300P}	polistirenică	,,	puternic bazic II poros	0,8
Kastel A_{500}	polistirenică	$-CH_2-N(CH_3)(CH_3)(CH_3)OH$	puternic bazic tip I	—
Vionit AS_1	polistirenică	$-NHR_2^+$	slab bazic	0,6
Vionit AT_1	polistirenică	$-NR_3^+$	puternic bazic	0,4—0,6

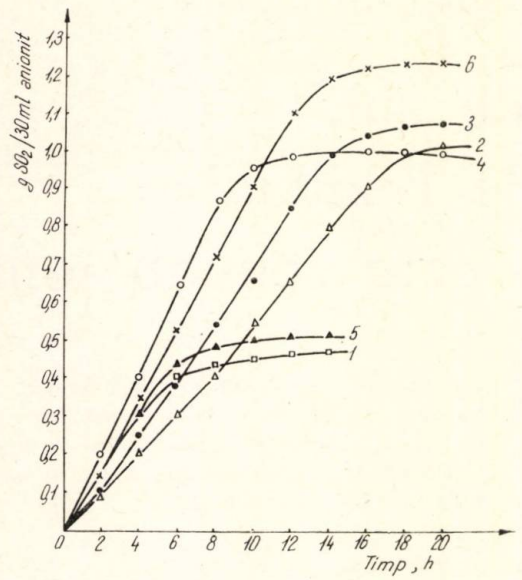


Fig. 1. Curbele de reținere a SO_2 pe anioniți în forma R — OH:

1 — Relite 2A; *2* — Relite 2AS; *3* — Kastel A_{300P}; *4* — Kastel A_{300}; *5* — Kastel A_{500}; *6* — Vionit AT_1.

Cîte 30 ml din fiecare anionit, în forma *R*-OH (prin tratare cu NaOH 5%, 4—5 vol. soluție alcalină/vol. de rășină) s-au spălat cu apă distilată pînă la reacție neutră. Schimbătorul în stare umedă s-a introdus într-o coloană de sticlă, prin care s-au trecut gazele cu conținut de bioxid de sulf (concentrație în SO_2 de 0,5%) pînă la saturarea rășinii. Debitul de trecere prin coloană a fost de 3 l/h. Concentrația în SO_2 a gazului ieșit din coloană s-a determinat iodometri din oră în oră.

Pe anioniții în stare umedă, reținerea bioxidului de sulf di gaze este posibilă nu datorită unui proces de adsorbție, ci datorită unui proces de schimb ionic. Bioxidul de sulf, existent în gazele reziduale, reacționează cu apa din spațiile interstițiale, formîndu-se acidul sulfuros, care poate fi reținut pe anioniți fie sub formă de anion bisulfitic, fie sub formă de anion sulfit, conform reacțiilor:

$$ROH + HSO_3^- = RSO_3H + OH^-$$

$$2ROH + SO_3^{2-} = R_2SO_5 + 2OH^-$$

Anioniții slab bazici nu dau rezultate satisfăcătoare.

Anioniții puternic bazici tip II rețin bioxidul de sulf din gaze în condiții optime; rezultatele obținute sînt reprezentate în figura 1.

Se constată că timpul de reținere pînă la saturarea rășinii anionice a variat între opt ore pentru Relite 2A și 16 ore pentru Vionit AT_1.

Anioniții care au dat cele mai bune rezultate, în forma *R*—OH, au fost aduși apoi în forma Cl, prin tratare cu o soluție de HCl 5%.

În forma Cl, anioniții respectivi au dat rezultate mai slabe decît în forma *R*—OH (fig. 2). De forma ionică a anionitului depinde gradul de gonflare, care influențează foarte mult asupra capacității de reținere a bioxidului de sulf. Anioniții puternic bazici se gonflează mai mult în forma R — OH și prin urmare și cantitatea de bioxid de sulf reținută pînă la saturare va fi mai mare.

Bioxidul de sulf reținut pe anioniți s-a eluat cu soluții de hidroxid de amoniu, de diferite concentrații. În tabela 2 sînt trecute rezultatele de la eluarea cu NH_4OH 10%. Efluenții s-au prins în fracțiuni de cîte 15 ml, și în fiecare fracțiune s-a determinat cantitativ conținutul în sulfat de amoniu. S-au prins cîte 10 fracțiuni pentru fiecare anionit. Eluarea a decurs după reacțiile:

$$RSO_3H + NH_4OH = ROH + NH_4HSO_3$$

$$R_2SO_3 + 2NH_4OH = 2ROH + (NH_4)_2SO_3$$

Bisulfitul și sulfitul de amoniu se oxidează foarte ușor în prezența oxigenului din aer, trecînd în sulfat și bisulfat de amoniu.

Ultimele fracțiuni cu concentrație scăzută în săruri de amoniu se pot folosi pentru o nouă regenerare a rășinilor saturate cu bioxid de sulf. Sînt necesare circa 5 volume de NH_4OH 10%, pentru volumul de anionit saturat. Pentru toți anioniții cercetați s-a calculat gradul de eluare realizat, cunoscîndu-se cantitatea de bioxid de sulf reținut de 30 ml anionit și cantitatea totală de bioxid de sulf eluat. Atît pentru anioniții în forma R — OH, cît și pentru cei în forma R — Cl, gradul de eluare a fost în majoritatea cazurilor destul de ridicat (peste 98%) (tabela 3).

Pe anionitul care s-a comportat cel mai bine, s-a studiat variația gradului de reținere în funcție de concentrația bioxidului de sulf în amestecul gazos și în funcție de debitul de trecere a gazului prin coloană (tabela 4). Se constată că gradul de reținere scade o dată cu creșterea concentrației în bioxid de sulf a amestecului gazos, indiferent de forma (*R*—OH, respectiv *R*—Cl) anionitului. Gradul de reținere se micșorează pe măsură ce crește debitul de trecere a gazului prin coloană (se reduce timpul de contact dintre schimbător și gaz).

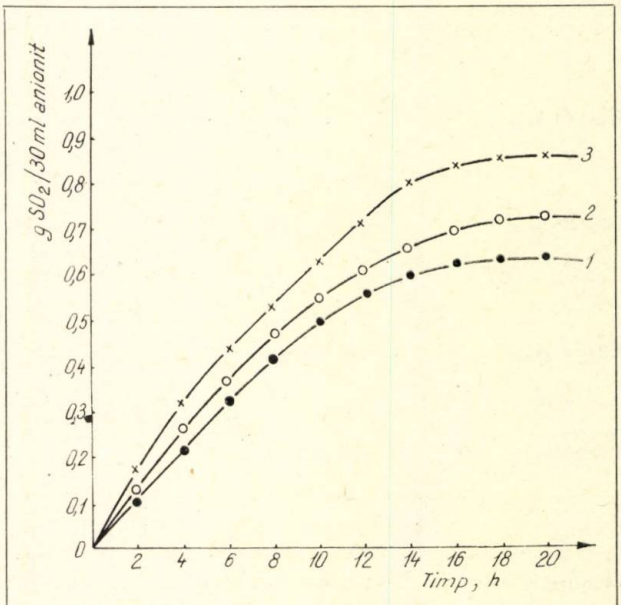


Fig. 2. Curbele de reținere a SO_2 pe anioniți în forma R—Cl:

1 — Relite 2AS; *2* — Kastel A_{300P}; *3* — Vionit AT_1.

Tabela 2

ELUAREA SO_2 CU NH_4OH 10%

Nr. fracțiunii	Relite 2A, $mg(NH_4)_2SO_4$	Relite 2AS, $mg(NH_4)_2SO_4$	Kastel A_{300}, $mg(NH_4)_2SO_4$	Kastel A_{300P}, $mg(HN_4)_2SO_4$	Kastel A_{500}, $mg(NH_4)_2SO_4$	Vionit AT_1 $mg(NH_4)_2SO_4$
1	473	749,84	663,74	883,74	391,40	939,36
2	317,24	469,68	515,00	657,14	245,14	603,58
3	67,48	339,90	269,86	337,84	197,76	344,02
4	32,90	191,58	199,82	107,12	78,88	278,10
5	20,60	140,98	100,94	92,70	51,50	156,56
6	—	96,82	14,42	53,56	22,66	45,32
7	—	57,68	53,50	32,96	14,42	26,78
8	—	24,64	25,72	12,36	—	22,66
9	—	6,18	10,30	6,24	—	12,36
10	—	—	—	—	—	—

Tabela 3

GRADUL DE ELUARE REALIZAT

Denumirea anionitului	*R* — OH			*R* — Cl		
	SO_2 reținut, mg/30 ml	SO_2 eluat, mg	gradul de eluare, %	SO_2 reținut, mg/30 ml	SO_2 eluat, mg	gradul de eluare, %
Relite 2A	446	443	99,00	—	—	—
Relite 2 AS	1 029	1 006	98,20	650	642	98,77
Kastel A_{300}	952	929	97,63	725	729	99,17
Kastel A_{300P}	1 086	1 050	98,48	—	—	—
Kastel A_{500}	475	450	95,07	—	—	—
Vionit AT_1	1 215	1 181	97,18	820	815	99,39

Tabela 4

VARIAȚIA GRADULUI DE REȚINERE A SO_2 PE ANIONITUL AT_1

Denumirea anionitului	Parametrul variabil	SO_2 teoretic, g	*R* — OH		*R* — Cl	
			SO_2 reținut, g	gradul de reținere, %	SO_2 reținut, g	gradul de reținere, %
	$\%SO_2$					
Vionit AT_1	0,34	0,136	0,134	98,52	0,129	94,85
	0,62	0,248	0,239	96,37	—	—
	0,93	0,372	0,348	93,82	0,332	89,25
	1,27	0,508	0,471	92,72	0,548	—
	1,58	0,632	0,576	91,15	0,548	86,76
	Q^1/h					
Vionit AT_1	3	0,0053	0,0052	98,11	—	—
	6	0,108	0,098	90,73	—	—
	12	0,218	0,185	84,85	—	—

Concluzii

Din interpretarea datelor obținute, rezultă că se poate reține cantitativ bioxidul de sulf din gazele reziduale, cu un conținut redus de SO_2, folosind anioniții puternic bazici, în stare umedă.

Capacitatea de reținere depinde de forma ionică a anionitului, care influențează mult gradul de gonflare. Rezultatele cele mai bune s-au obținut cu anioniții în forma *R* — OH.

Bioxidul de sulf reținut pe anioniți se poate elua total cu soluții de NH_4OH, obținîndu-se, în final, soluții de săruri de amoniu.

Bibliografie

1. Cole, R. și Shulman, H. L. În: Ind. Eng. Chem. **52**, 1960, p. 859.
2. Krejcar, E. Pat. Czech. 107940, jul. 1963.
3. Krejcar, E. În: Chem. Prümysl, **15**, nr. 2, 1965, p. 77.

S. Şişman, N. Nedelcu şi D. Gram

MASTICURI BITUMINOASE REZISTENTE LA MEDII CHIMICE COROSIVE

Bitumul este cunoscut şi folosit în lucrări de izolaţie şi protecţie din cele mai vechi timpuri. Calităţile materialului. posibilitatea îmbunătăţirii continue a materialelor pe bază de bitum, punerea relativ uşoară în operă şi preţul de cost scăzut fac ca această grupă de materiale să fie folosită curent şi impun cercetării continuarea studiilor în vederea realizării de noi şi noi sortimente pe această bază, cu proprietăţi mereu îmbunătăţite.

În condiţiile actuale Laboratorul Central al Ministerului de Construcţii pentru Industria Chimică şi Rafinării, (LC — MCICR), şi-a îndreptat atenţia asupra asfalturilor şi masticurilor bituminoase care, în comparaţie cu alte materiale folosite în scopul izolării şi protecţiei construcţiilor, prezintă o serie de avantaje, dintre care cu o deosebită importanţă se consideră următoarele:

— realizare şi aplicare uşoară;
— reparare simplă a degradărilor produse în timp;
— materii prime asigurate uşor şi din ţară;
— preţ de cost scăzut.

Domeniul de folosire a asfalturilor şi masticurilor bituminoase este destul de vast.

Aceste materiale rezistă în condiţii bune la medii acide (acid carbonic, cianhidric, citric, clorhidric diluat, fosforic, sulfuric 6%, sulfuros diluat etc.) la medii alcaline (carbonat de sodiu, carbonat de potasiu, hidroxizi alcalini diluaţi şi la temperaturi joase etc.), la soluţii de săruri (clorură de sodiu, azotat de sodiu, azotat de potasiu), la apă etc.

Încercările făcute în laborator şi urmărirea unor lucrări date în folosinţă au arătat însă că reţetele obişnuite nu dau rezultate satisfăcătoare în toate cazurile, asfalturile şi masticurile bituminoase executate în fabrici cu acid azotic, azotat de amoniu şi hidroxizi alcalini concentraţi prezentînd fenomene de îmbătrînire şi degradare avansată chiar după un interval de timp scurt (între 6 luni şi un an).

De asemenea, s-a constatat că nu întotdeauna comportarea materialului în acelaşi mediu şi condiţii similare de exploatare a fost identică, principala cauză fiind variaţia dozajelor care, în condiţii specifice de şantier, se realizează greu (ca exactitate).

Toate aceste aspecte au căutat să fie remediate, şi în acest sens studiile întreprinse în LC — MCICR s-au îndreptat asupra:

— realizării unui mastic bituminos cu rezistenţe mărite la acid azotic şi azotat de amoniu;
— realizării unui mastic bituminos cu rezistenţe mărite la hidroxizi alcalini concentraţi şi temperaturi ridicate;
— realizării unor masticuri bituminoase prefabricate şi care să nu necesite pe şantier decît aducerea la punctul de înmuiere şi punerea în operă. În acest scop, cercetarea s-a dirijat spre reproducerea unor produse similare sau apropiate cu masticurile granulate, folosite în alte ţări.

La toate aceste obiective LC—MCICR a găsit soluţionări satisfăcătoare, în această lucrare prezentîndu-se rezultatele obţinute.

1. Mastic bituminos cu rezistenţe mărite la acid azotic

Folosirea asfalturilor antiacide în combinatele chimice şi urmărirea comportării lor în timp au dus la o serie de concluzii deosebit de importante, şi anume:

— În general, asfalturile executate după reţete clasice au dat rezultate bune, cu unele excepţii, ca, de exemplu:

— Asfalturile antiacide pe reţete clasice au prezentat aspecte de îmbătrînire (colorare spre brun-roşcat, fragilitate-casanţă, denivelări, pori şi cânale deschise accentuate) după un timp relativ scurt (1—2 ani). Efectul a fost deosebit de evident în cazul în care acidul agresiv era concentrat şi cald (cazuri frecvente în fabricile de acid azotic — constatate şi urmărite de LC—MCICR în Combinatul Chimic—Craiova).

— Asfalturile antiacide pe reţete clasice au prezentat un fenomen de înmuiere de suprafaţă (pe o grosime de 1—3 mm) şi o mărire a valorii penetraţiei sub acţiunea azotatului de amoniu (material solid umezit puternic sau soluţii care se acumulează şi se concentrează pe suprafaţa asfaltului). Efectul a fost stabilit şi urmărit la depozitul de azotat de amoniu din Combinatul chimic—Craiova.

Constatările arătate, verificate pentru medii similare în alte combinate şi uzine chimice, au dus la necesitatea studierii posibilităţilor de a mări rezistenţele chimice ale asfalturilor la acţiunea corosivă a acidului azotic şi a azotatului de amoniu.

Studiul s-a concentrat asupra posibilităţilor de a mări rezistenţele chimice specifice ale asfaltului prin adaosuri de materiale rezistente la acid azotic şi azotat de amoniu şi care să confere şi proprietăţi îmbunătăţite amestecului. Din încercările făcute a rezultat că filerul de talc conferă astfel de calităţi asfalturilor. (Materialul are rezistenţă chimică sporită şi asigură o filerizare omogenă la un grad superior. Fenomenul, desigur complex, nu este încă interpretat în literatură).

Încercările de laborator (ale căror rezultate sînt prezentate în tabelele 1, 2 și 3) au întărit această concluzie.

Tabela 1

REȚETA MASTICULUI BITUMINOS CU REZISTENȚE MĂRITE LA ACID AZOTIC

Bitum neparafinos pentru drumuri, tip G, %	9,5
Criblură cuarțoasă 3—7 mm, %	35,0
Nisip cuarțos 0—6 mm, %	25,5
Filer de talc sub 0,09 mm, %	30,0

Tabela 2

PROPRIETĂȚILE FIZICO-MECANICE ALE MASTICULUI BITUMINOS CU REZISTENȚE MĂRITE LA ACID AZOTIC

Determinarea	Valoarea determinată	Prevederile STAS 2659—61, pentru soluția clasică
Greutatea specifică aparentă	2,23	min. 2,2
Absorbția de apă, % vol.	0,8	max. 1
Umflarea după 28 de zile de păstrare în apă, % vol.	0,6	max. 1
Rezistența la compresiune la 22°C, kgf/cm²	42	min. 40
Pătrunderea la 40°C, sub sarcina de 52,5 kgf, aplicată timp de 30 min printr-un poanson de 5 cm², mm	3	max. 15

Tabela 3

REZISTENȚE CHIMICE ALE MASTICULUI BITUMINOS CU REZISTENȚE MĂRITE LA ACID AZOTIC

Denumirea mediului	Concentrația, %	Nr. probei	Aspectul	Variația în greutate, ± %
Acid azotic	30	1	mat	+1,3
		2	mat	+2,1
Azotat de amoniu	sat.	3	slab lucios	+0,4
		4	slab lucios	+0,3

Obs: Asfalturile antiacide, pe rețetă clasică, nerezistente.

Ulterior s-au făcut o serie de experimentări la Combinatul chimic—Craiova, pe platforma fabricii de acid azotic. Rezultatele obținute după aproximativ doi ani au confirmat concluziile de laborator.

Ca tehnologie de lucru, pe baza experimentării din Combinatul chimic—Craiova, în scopul de a mări rezistența chimică și a reduce alunecarea, s-a recomandat aplicarea încă pe suprafața caldă a asfaltului a unui strat de criblură silicioasă de 15—30 mm și impregnarea materialului în stratul de asfalt prin compresarea sa cu un tăvălug metalic. Recomandarea a fost experimentată, de asemenea, la Combinatul chimic—Craiova, pe aproximativ 50 m². Rezultatele obținute sînt deosebit de bune.

2. Mastic bituminos cu rezistențe mărite la mediu alcalin și temperaturi ridicate

Ca și în cazul masticurilor bituminoase antiacide, care nu au dat rezultate satisfăcătoare în medii de acid azotic și azotat de amoniu, masticurile bituminoase antialcaline clasice s-au comportat slab în cazul agresiunii puternice alcaline (în mediu de hidroxizi alcalini concentrați pînă la saturare) și la temperaturi ridicate, 60—90°C.

Constatările făcute pe astfel de asfalturi la Uzina de alumină—Oradea au dus la necesitatea studierii unor asfalturi speciale, cu rezistențe mărite la condițiile date.

Ca bază în cercetare s-a luat necesitatea de a obține o masă cu punct de înmuiere ridicat, cu plasticitate mărită și cu rezistențe chimice superioare. În acest sens, cercetările LC—MCICR s-au îndreptat pentru mase cu o filerizare avansată (60%) și către un bitum plastifiat, cu punct de înmuiere foarte ridicat, condiții realizate printr-un adaos de polietilenă 812 (polietilenă de joasă presiune, în jur de 20 000).

Încercările de laborator au arătat proprietățile fizice, mecanice și chimice foarte bune ale masei. S-a încercat, de asemenea, o primă experimentare la Uzina de alumină—Oradea, considerată numai informativă, din cauza suprafeței mici și a condițiilor

Tabela 4

REȚETA MASTICULUI BITUMINOS CU REZISTENȚE MĂRITE ÎN MEDIU ALCALIN, LA TEMPERATURI RIDICATE

Bitum neparafinos pentru drumuri, tip D sau G, cu un adaos de 8—15% polietilenă 812, %	40
Filer de calcar, %	51
Microazbest, %	9

Tabela 5

PROPRIETĂȚILE FIZICO-MECANICE ALE MASTICULUI BITUMINOS CU REZISTENȚE MĂRITE ÎN MEDII ALCALINE ȘI DIFERITE TEMPERATURI

Determinarea	Valoarea determinată	Prevederile pentru soluția clasică
Greutatea specifică aparentă	2,3—2,4	min. 2,2
Absorbția de apă, % vol.	0,6	max. 1
Umflarea după 28 de zile de păstrare în apă, % vol.	0,5	max. 1
Rezistența la compresiune la 22°C, kgf/cm²	41—43	min. 40
Pătrunderea la 40°C, sub sarcina de 52,5 kgf, aplicată timp de 30 min printr-un poanson de 5 cm², mm	3—5	max. 15

Tabela 6

CARACTERISTICILE BITUMULUI PLASTIFIAT

Determinarea	Valoarea determinată	Valoarea STAS pentru bitum G
Punctul de înmuiere, °C	93—110	57—67
Penetrație la 25°C, zec/mm	9—13	30—40
Ductilitate la 25°C, cm	1,5—2,5	min. 25

Tabela 7

REZISTENȚELE CHIMICE ALE MASTICULUI BITUMINOS CU REZISTENȚE MĂRITE LA MEDIUL ALCALIN ȘI DIFERITE TEMPERATURI

Denumirea mediului	Concentrația, %	Temperatura, °C	Nr. probei	Aspectul	Variația în greutate, ±%
Hidroxid de sodiu	10	mediu	1—3	negru lucios	fără variație
Hidroxid de sodiu	30	mediu	4—6	negru lucios	fără variație
Hidroxid de sodiu	30	80	7—9	negru lucios	—0,2
Hidroxid de sodiu	conc. la rece	mediu	10—12	negru lucios	—0,5
Hidroxid de sodiu	conc. la cald	mediu	13—15	mat	—0,7
Hidroxid de sodiu	conc. la rece	80	16—18	mat	—0,75
Hidroxid de sodiu	conc. la cald	80	19—21	mat	—1,0

Obs. Asfaltul antialcalin pe rețetă clasică are un aspect mat cu un început de înmuiere și degradare pe suprafață.

grele de aplicare; s-au obținut rezultate parțial satisfăcătoare.

Tabela 9

CARACTERISTICILE MASTICURILOR BITUMINOASE PULVERULENTE

Rețeta	Punct de înmuiere I.B., °C	Penetrație la 25°C, mm/10	Ductilitate la 25°C, cm	Temperatura de turnare, °C
I	131	1	0,2	220
II	130	4	0,7	210
III	125	4	0,5	200
IV	137	0,5	—	230
V	109	6	1,8	180
VII	160	2	0,8	230

3. Masticuri bituminoase pulverulente

Caracteristica proceselor tehnologice moderne și condițiile specifice ale lucrărilor pe șantiere impune în prezent materialelor proprietăți noi, speciale. În cazul maselor bituminoase se cere:

— punct de înmuiere ridicat;

— fluaj redus;

— rezistențe chimice superioare;

— prelucrare cît mai ușoară (adică dozare, omogenizare și aplicare simplă).

Toate aceste deziderate sînt satisfăcute pe plan mondial prin masticurile bituminoase pulverulente.

Pe baza acestor date, în laboratorul central-MCICR s-au efectuat o serie de încercări pentru a stabili o rețetă de mastic, cu proprietăți optime.

Încercările de măcinare, făcute cu diferite tipuri de bitum, au dus la concluzia că bitumul E 125 este singurul care corespunde condițiilor de măcinare (punct de înmuiere suficient de ridicat).

Tehnologia de lucru, efectuată în laborator, a fost următoarea:

Materialele au fost dozate gravimetric.

Măcinarea s-a făcut cu o moară centrifugă tip Pulverisette 707, cu bile metalice de diametre diferite (capacitatea redusă = 1 l), cu o turație de 80—120 ture/min.

S-a obținut un mastic pulverulent, omogen, cu granule sub 3 mm.

Rețetele încercate și rezultatele obținute sînt arătate în tabelele 8, 9 și 10.

Tabela 8

REȚETE DE MASTICURI BITUMINOASE PULVERULENTE

Denumirea materialelor	Rețete, %						
	I	II	III	IV	V	VI	VII
Bitum E 125 (bitum cu punct de înmuiere 125°C)	40	40	40	50	40	—	45
Bitum G	—	—	—	—	18	—	—
Bitum industrial C	—	—	—	—	—	40	—
Nisip cuarțos V	40	40	40	30	25	40	32
Microazbest	10	—	—	8	7	10	10
Caolin	10	10	—	12	10	10	10
Deșeuri textile	—	—	—	—	—	—	3
Talc	—	10	20	—	—	—	—

Tabela 10

VARIAȚIA PUNCTULUI DE ÎNMUIERE DUPĂ 30 DE ZILE DE IMERSARE ÎN MEDII AGRESIVE (VALOAREA PUNCTULUI DE ÎNMUIERE INIȚIAL/VALOAREA PUNCTULUI DE ÎNMUIERE FINAL)

Mediul corosiv	Concentrația, %	Rețeta					
		I	II	III	IV	V	VII
Acid sulfuric	30	131/152	130/145	125/130	137/161	109/125	100/146
Acid azotic	30	131/119	130/121	125/120	137/103	109/103	160/170
Acid azotic	50	—	—	—	—	—	160/179
Azotat de amoniu	sat.	131/133	130/132	125/127	137/159	109/114	160/160
Hidroxid de sodiu	30	131/134	—	—	137/167	109/119	160/146

Bibliografie

1. Biczok, I. Coroziunea și protecția betonului, București, Ed. tehnică, 1965.
2. Duriez, M. și Arrambide, J. Nouveau traité de matériaux de construction, Paris, Ed. Dunod, 1961.
3. Falcke, Fr. K. Kleines Handbuch des Säureschutzbaues Weinheim/Bergstrasse, Verlag Chemie GmbH, 1966.
4. Nedelcu, N. Materiale indigene folosite în protecția betonului împotriva coroziunii. București, Ed. tehnică, 1968.
5. Nedelcu, N. Tabele de coroziune, București, Ed. M.C.I.C.R., 1968.
6. Pfeiffer, J. The properties of asphaltic Bitumen, New York, 1950.
7. Ritter, F. Korrosionstabellen nichtmetallischer Werkstoffe. Viena, Springer Verlag, 1956.
8. Steopoe, A l. Materiale de construcții, București, Ed. tehnică, 1964.
9. Wiebel, Bitumen und Asphalt Taschenbuch, Berlin, Bau Verlag GmbH, 1964.
10. Zakar, P. Bitumen, VEB Deutscher Verlag für Grundstoffindustrie, Leipzig, 1967.

★ ★ ★ CRONICĂ ★ ★ ★

Simpozionul național de agrochimie

Consiliul Superior al Agriculturii, Ministerul Industriei Chimice, Consiliul Național al Inginerilor și Tehnicienilor și Societatea Națională Română pentru Știința Solului, au organizat în perioada 15—17 mai 1969 în București, Simpozionul național de agrochimie la care au participat peste 250 de specialiști, oameni de știință, cercetători, ingineri, chimiști din întreaga țară.

În cadrul lucrărilor simpozionului, care s-au desfășurat pe patru secții, au fost prezentate și dezbătute peste 100 de comunicări și referate științifice * din domeniul chimiei solului, a chimiei plantei, a sistemelor de îngrășare a plantelor și din domeniul producției de îngrășăminte chimice.

S-au prezentat rezultatele activității în acest domeniu din întreaga țară și s-au precizat însușirile solurilor și criteriile de interpretare a rezultatelor analizelor de sol pentru aplicarea rațională a îngrășămintelor. Totodată s-a realizat inventarul complet al solurilor acide din România precizîndu-se nevoia de amendamente calcaroase pentru corectarea reacției acestor soluri. Cercetarea agrochimică a solurilor, a asigurat o mai corectă aplicare a îngrășămintelor și amendamentelor, obținîndu-se prin aceasta economii însemnate, care acoperă pe deplin și depășesc cu mult cheltuielile necesare pentru activitatea de cercetare agrochimică și cartarea sistematică a solurilor. S-a evidențiat că îmbinarea rațională a cercetărilor agrochimice de laborator, cu experimentările în cîmp și în casa de vegetație, a asigurat orientarea corectă pe baza datelor proprii din țara noastră, a industriei producătoare de îngrășăminte și, în același timp, realizarea unei îndrumări competente a consumatorilor de îngrășăminte — pentru obținerea unei eficiențe economice maxime prin folosirea lor. Lucrările simpozionului au scos în evidență colaborarea armonioasă între specialiștii din agricultură și cei din cadrul industriei chimice care colaborează de peste 15 ani în cadrul Comisiei de chimizare a agriculturii din Consiliul Național al Inginerilor și Tehnicienilor. Această colaborare a contribuit și contribuie la armonizarea intereselor reciproce a celor două departamente și a asigurat și asigură o orientare corespunzătoare a producției și consumului de îngrășăminte chimice. A rezultat că în decursul anilor de intensă activitate pe linia cercetării și practicii agrochimice, a fost realizată o omogenizare a concepțiilor de lucru și a limbajului tehnic și științific folosit. S-a manifestat totuși o insuficientă coordonare a efortului comun pentru realizarea unor cercetări și studii unitare, bazate pe o tematică bine orientată care să servească drept cadru pentru preocupările științifice și practice în agrochimie.

În cadrul simpozionului a fost relevată necesitatea realizării unui flux rațional de cercetare în agrochimie, pornind de la cunoașterea condițiilor ocologice generale, a solului și verificarea apoi în casa de vegetație și în cîmp a premizelor teoretice de nutriție a plantelor, pentru ca în final să se poată elabora recomandări cît mai exacte pentru producție.

Pentru dezvoltarea pe mai departe a cercetărilor agrochimice, s-a recomandat găsirea unei forme organizatorice mai corespunzătoare atît în exterior cît și central, care să permită concentrarea și conjugarea efortului cercetătorilor pentru cunoașterea cît mai aprofundată a solului și a metodelor de fertilizarea lui rațională. Avînd în vedere nivelul la care se desfășoară cercetările agrochimice, pe plan mondial cît și stadiul actual de dezvoltare a cercetărilor din acest domeniu în țara noastră, s-a considerat absolut necesar să se depună stăruință pentru utilarea modernă a laboratoarelor, a caselor de vegetație și a cîmpurilor experimentale cu aparate și utilaje, capabile să asigure obținerea de date analitice și experimentale exacte și cu un consum de muncă cît mai redus. De asemenea continuarea perfecționării metodelor și a mijloacelor de pregătire a cadrelor de cercetare în agrochimie și a cadrelor pentru producție, care să asigure utilizarea rațională a produselor chimice în scopul măririi producției.

Participarea specialiștilor din industria chimică a fost activă. În ședința plenară de deschidere Conf. ing. A. Constantinescu — director tehnic în M.I.Ch. vorbind despre „Realizările industriei chimice în domeniul producției de îngrășăminte" a prezentat pe larg creșterea în decursul anilor a capacităților de producție, îmbunătățirea calității și diversificarea sortimentelor acestei subramuri primordiale a industriei chimice. De asemenea a dat o privire în perspectivă, evidențiind preocuparea industriei chimice pentru asigurarea agriculturii cu cantități sporite de îngrășăminte în special cu sortimente concentrate, păstrînd proporția de azot-fosfor corespunzătoare cerințelor specifice solului țării. În referatul „Tendințe în dezvoltarea industriei de îngrășăminte chimice pe plan mondial (S. Benari, E. Ionescu) au fost prezentate noutățile tehnologice realizate pe plan mondial și analizate din punct de vedere tehnico-economic.

În cadrul lucrărilor secției „Sisteme de îngrășare" Dr. C. Boeriu a prezentat comunicările „Modele matematice pentru cercetarea corelației între consumul de îngrășăminte și producție". „Date privind comparația între valoarea îngrășămintelor chimice și valoarea sporului de producție obținut prin aplicarea acestora". C. Boeriu a colaborat și la comunicările „Modificarea eficacității îngrășămintelor chimice la grîu sub influența factorilor climatici" și „Comportarea cîtorva soiuri de grîu față de îngrășămintele chimice" prezentate în cadrul secției chimia plantei.

* Lucrările simpozionului au fost editate și pot fi procurate de la Societatea Națională Română pentru Știința Solului, București, Bul. Mărăști, 61.

Secţia chimia îngrăşămintelor a dezbătut problemele de mare actualitate din industria de îngrăşăminte a căror aspecte tehnico-economice interesează în mare măsură pe consumatorii de îngrăşăminte, care în discuţii au şi ridicat unele probleme legate de cele expuse. Astfel, expunerile „Unităţi de amoniac de mare capacitate" (Gh. Manolescu) „Tehnologii noi în fabricarea ureei" (Ana Mănciulescu), „Noutăţi în tehnologia îngrăşămintelor compuse" (N. Popovici, E. Ionescu) „Atacul nitric al fosforitelor" (Th. Ciobanu) „Cercetări privind evitarea aglomerării azotatului de amoniu" (I. Costin, V. Pani), „Obţinerea nitrocalcarului îmbogăţit (I. Borceanu) „Fabricarea superfosfatului concentrat" (Laurenţia Cristescu) „Criterii pentru aprecierea calcarelor măcinate folosite ca amendamente" (O. Mănucă, D. Daniliuc, Aurelia Chiriac) şi „Standardizarea de îngrăşăminte în R.S.R. (L. Zaharescu) au fost urmărite cu mult interes.

Participanţii la Simpozionul naţional de agrochimie au considerat că etapa parcursă a constituit un prilej foarte bun de transmitere a experienţei şi cunoştinţelor în domeniul agrochimiei de la generaţia mai veche a şcolii româneşti de agrochimie, unei generaţii noi şi viguroase de cercetători care vor asigura pe mai departe dezvoltarea acestei laturi a ştiinţei în slujba producţiei.

Consemnînd colaborarea armonioasă în domeniul chimizării agriculturii între specialiştii din agricultură şi cei din industria chimică, s-a apreciat ca necesară continuarea acestei tradiţii şi găsirea unor noi forme concrete pentru consultarea şi informarea reciprocă, pentru a asigura o dezvoltare raţională a producţiei şi consumului de îngrăşăminte chimice.

Totodată constatîndu-se eficienţa ştiinţifică şi tehnică a reuniunilor comune între specialiştii care lucrează în domeniul producţiei şi consumului de îngrăşăminte (cercetare, proiectare, producţie) s-a considerat necesară periodicizarea acestor reuniuni — simpozioane, dezbateri, consfătuiri — pentru asigurarea colaborării şi dezvoltării ei fructuoase.

Reuniune a comitetului internaţional de termodinamică şi cinetică electrochimică

Între 15 şi 20 septembrie 1969 a avut loc la Strasbourg (Franţa) a XX — a Reuniune a Comitetului Internaţional de termodinamică şi cinetică electrodinamică, care în asociaţie cu I.U.P.A.C. se va ocupa de tema „Fenomene de transport în sistemele electrochimice" sub aspectele:

— bazele fundamentale teoretice şi experimentale;

— transportul de materie şi de sarcină în soluţie, în special în stratul de difuziune (sisteme clasice);

— transportul în porii electrozilor poroşi (în special în pile de combustie);

— transportul spre şi prin membrane (în special în electrochimie biologică).

Dechema — Aniversarea 1969

În zilele de 26 şi 27 iulie 1969, a avut loc la Frankfurt/Main (R. F. a Germaniei) a 88-a Manifestare a Federaţiei europene de inginerie chimică şi anume „Aniversarea" 1969 — Dechema.

În afară de trei conferinţe plenare, au fost tratate teme privind:

— Progrese în chimia tehnologică, prezentîndu-se rezultatele experimentale recente din industrie şi centre de cercetări din învăţămîntul superior tehnic şi universitar, referitoare la noi procedee chimice sau probleme de inginerie chimică, ca, de exemplu: „Sinteza acidului cianhidric din hidrocarburi inferioare şi amoniac prin reacţii în flacără", „Reducerea cu metan a unor minereuri de fier oxidice", „Proiectarea unui reactor, pentru reacţia între substanţe solide parţial topite", „Fabricarea continuă a acidului ftalic din anhidrida ftalică cu alcooli cu puncte de fierbere ridicată" „Schimb de materiale între picături în suspensie şi lichidul înconjurător", „Transportul de căldură în reactor cu pat fix", „Calculatoare digitalice la analiza cinetică şi explicarea mecanismului de reacţie"

— Aplicarea calculatoarelor electronice în tehnica chimică, ca, de exemplu: „Programe de calcule pentru dimensionarea coloanelor de distilare", „Prelucrarea datelor integrate la proiectarea de instalaţii chimice", „Despre introducerea unui calculator pentru dirijarea şi reglarea unei maşini de folii".

— Probleme ale comportării materialelor şi coroziunii la construcţia utilajului chimic, ca, de exemplu:
„Premize de rezistenţă la rupere la îmbinări sudate la austenite Cr — Ni", „Coroziuni la îmbinări sudate la materiale înalt aliate".

— Automatizarea în chimia analitică, insistîndu-se asupra problemelor de însemnătate atît pentru analişti, cît şi pentru producătorul de aparatură de analize, ca, de exemplu:
„Probleme de luarea probelor la analitica automată", „Optimarea sursei de informaţie din sisteme automate de analize", „Ciberneţii în Chimia analitică", „Stadiul de automatizare al procedeelor de măsură în analitică".

— Realizări în spaţii curate, ca, de exemplu: „Probleme ale controlului higieno-bacteriologic în spaţii în care se lucrează", „Higiena în industria farmaceutică".

— Schimburi de experienţă pentru proiectarea unor instalaţii de laborator, ca, de exemplu: „Condiţii speciale în industria chimică de bază", „Puncte de vedere speciale la proiectarea construcţiilor universitare", „Ventilarea laboratoarelor", „Instalaţii mobile pentru laboratoare".

Al 20-lea congres internaţional „zilele chimiei 1969". Cataliza industrială

În zilele de 19—21 mai 1969 a avut loc la Milano (Italia) al 20-lea Congres internaţional „Zilele chimiei 1969", cataliza industrială, concomitent cu un tîrg internaţional de Chimie. Aceste manifestări, patronate de FAST (Federatione delle Associazioni Scientifiche e Techniche), sînt organizate de Secţia lombardă a societăţii de chimie din Italia şi de Asociaţia inginerilor chimişti din Italia.

Dintre lucrările incluse în program se remarcă: „Noi frontiere ale cineticii catalitice", „Structura şi comportarea catalitică a metalelor suporţi", „Tehnici experimentale pentru studiul fenomenelor de suprafaţă în cataliza eterogenă", „Reactivi experimentali pentru studiul reacţiilor catalitice eterogene", „Reacţiile de hidrocarburi în prezenţă de catalizatori pe bază de zeoliţi, „Influenţa compuşilor cu sulf şi azot asupra catalizatorilor pe bază de site moleculare", „Cinetica chimică şi procesele de transport la sinteza amoniacului", „Folosirea datelor cinetice de laborator pentru proiectarea şi optimizarea unor reactori industriali", „Metode pentru obţinerea şi elaborarea datelor cinetice", „Folosirea maşinilor de calcul în diferitele etape de dezvoltare a unui proces catalitic", „Polimeri organici şi compuşi organometalici drept catalizatori în reacţii în fază gazoasă", „Progrese recente în cataliza omogenă în industria petrochimică", „Electrochimie şi cataliză", „Influenţa tehnicilor de preparare asupra proprietăţilor catalizatorilor" ş.a.

Simpozion internaţional de chimie macromoleculară

Între 25 şi 30 august, 1969, a avut loc la Budapesta (R. P. Ungară) un simpozion internaţional de chimie macromoleculară, organizat de secţia de Chimie a Academiei Ungare de Ştiinţe. Sub egida Uniunii Internaţionale de Chimie Pură şi Aplicată (IUPAC). Tema Simpozionului „Cinetica şi mecanismul polireacţiilor", a fost discutată în 11 secţii.

1. Poliadiţia şi policondensarea
2. Polimerizarea cationică
3. Polimerizarea anionică
4. Polimerizarea ionică coordinativă
5. Polimerizarea radicalică
6. Polimerizarea prin radiaţie şi fotochimică
7. Polimerizarea în sisteme eterogene
8. Polimerizarea şi policondensarea în fază solidă
9. Grefarea şi reticularea
10. Reacţii polimer — analoge
11. Depolimerizarea, degradarea şi stabilizarea polimerilor.

În diferite şedinţe plenare şi principale au fost prezentate conferinţe de către persoane cu renume ca: H. Mark, S. S. Medvedev, S. Smets, I. M. Barkalov, A. V. Berlin, J. W. Breitenbach, G. M. Burnett, A. Chapiro, B. L. Erusalimsky, M. Goodman, N. Grassie, M. M. Koton, A. S. Kurminsky, C. G. Overberger, Z. A. Rogovin, A. V. Tobolsky, H. V. Usmanov şi alţii.

Conferinţa despre structură şi mecanisme în chimia sulfului

Între 29 septembrie şi 3 octombrie 1969 a avut loc la Cork — City, Irlanda, o conferinţă într-un cadru mai restrîns (100—150 de persoane) la care au fost prezentate sub formă de referate sau comunicări, unele probleme cu privire la structură şi mecanisme în chimia sulfului. Conferinţa a fost organizată de Chemistry Department, University College Cork, The Sulphur Institute, London şi Institute of Chemistry of Ireland.

▲ ▲ ▲

Am reținut

pentru dumneavoastră...

Noile procedee realizate pe plan mondial în cursul anului 1968 în domeniul tehnologiei chimice sînt următoarele:

— În domeniul industriei clorosodice sînt de semnalat anozii confecționați din aliaje de titan și metale rare, acoperiți la exterior cu un strat din aliaje de metale rare. Acești anozi au o durată de exploatare îndelungată, stratul exterior trebuind să fie refăcut după minimum un an de zile. Ei pot fi utilizați în locul anozilor din grafit atît în celulele cu diafragmă, cît și în celulele cu catod de mercur. Prin reducerea consumului de energie electrică și prin alte avantaje pe care le prezintă anozii din titan, se apreciază că se obține o reducere a prețului de cost al tonei de clor cu aproximativ 6 dolari pe tona de clor. Noii anozi de titan au început să fie fabricați de Oronzio de Nora în Italia, iar în cursul acestui an, pe baza aceleiași licențe, vor fi fabricați în S.U.A. de Diamond Chemical.

— Un procedeu interesant pentru reactivarea cărbunelui activ utilizat folosit la purificarea apelor reziduale a fost experimentat în S.U.A. într-o instalație-pilot. Noul procedeu constă din recuperarea cărbunelui prin formarea unui șlam cu apă, în care concentrația cărbunelui este de 10%, și evaporarea acestuia prin trecerea lui printr-o flacără. Apa trece în vapori, iar cărbunele activ sub formă de pulbere fină se recuperează. Timpul de contact al cărbunelui cu flacăra este de 5 s.

— În domeniul pilelor cu combustibili este de semnalat punerea în fabricație în Japonia a unei pile cu oxigen și hidrogen, a cărei electrozi, cu o grosime de sub 1 mm, permit realizarea unei pile de 100 W, la greutate de numai 5 kg. Atît anozii, cît și catozii sînt confecționați din grafit. Bateria constă din 10 celule montate în serie, fiecare producînd un curent de 15 A, la o tensiune de 0,6—0,8 V. Ca electrolit se folosește o soluție de 40% hidroxid de potasiu, care este recirculat cu ajutorul unei pompe.

— În industria acidului azotic este de semnalat construcția celei mai mari uzine din lume în R. D. Germană, și anume de 1 000 t/zi, pe baza procedeului Grande-Paroisse, care constă din oxidarea amoniacului la presiuni reduse și din absorbția oxizilor de azot la presiuni de 8,4—10,8 at.

— În industria azotatului de amoniu este de semnalat punerea în funcțiune în cursul anului trecut a celei mai mari instalații din lume la Pulawy, în R. P. Polonă, care dispune de o capacitate de producție de 3 600 t/zi azotat de amoniu granulat, realizat în trei linii tehnologice, avînd fiecare o producție de 1 200 t/zi. Instalația menționată folosește procedeul Kaltenbach-Franța.

— În industria acidului fosforic este de semnalat procedeul Kellogg, pus la punct în Anglia, care permite atacul rocilor fosfatice cu acid sulfuric cu obținerea directă a unui acid fosforic concentrat, paralel cu sulfatul de calciu sub formă de cristale de gips, fără să se mai treacă prin faza intermediară de hemihidrat. Se afirmă că acest procedeu pentru care în cursul anului trecut a fost pusă în funcțiune o instalație cu o capacitate de producție de 240 t/zi permite reducerea prețului de cost al tonei de acid fosforic cu circa 15%. Tot în industria acidului fosforic este de semnalat industrializarea în Japonia a unui procedeu de obținere directă a acidului de 40—42% P_2O_5. Pe baza unei tehnologii puse la punct de Lummus-S.U.A. și Nipon Kokan-Japonia. Prin acest procedeu sulfatul de calciu se obține sub formă de hemihidrat. Dorr Oliver recuperează sulful din sulfatul de calciu, prin trecerea acestuia în sulfat de amoniu și carbonat de calciu. Sulfatul de amoniu este tratat cu acid fluosilicic rezultat ca subprodus la atacul rocilor fosfatice cu acid sulfuric, regenerîndu-se astfel acidul sulfuric. Se afirmă că economicitatea acestui procedeu este condiționată de prețul de vînzare al tonei de sulf elementar, în sensul că atît timp cît tona de sulf costă mai mult de 45 de dolari, este avantajoasă regenerarea acidului sulfuric prin procedeul descris.

În obținerea pulberii de fier, un procedeu de reducere cu hidrogen a clorurii feroase a fost pus la punct în Canada într-o instalație semiindustrială, care prezintă unele avantaje în comparație cu procedeele existente.

În industria petrochimică sînt de semnalat următoarele procedee mai importante:

— Procedeul triolefin de disproporționare catalitică a propilenei la etilenă și butene în prezență de molibdat de cobalt și wolfram.

— Procedeul Sarda — Italia, de clorurare a alchilbenzenilor liniari în absența luminii, la presiune atmosferică și la temperaturi de sub 130°C, cu obținerea de monoclorderivați, cu un randament de peste 85%.

— Procedeul de hidrodezalchilare termică a benzinei de piroliză pentru obținerea directă a benzenului, pus la punct de un grup de firme americane și industrializat în Franța.

— Procedeul de extracție a butadienei, industrializat de ICI — Anglia și de Erdöl Chemie în R. F. a Germaniei pe baza licenței B.A.S.F., care constă din absorbția butadienei cu N-metilpirolidonă, obținîndu-se dintr-o fracțiune C_4, cu un conținut de 44,6% butadienă, acest produs obținîndu-se cu un randament de extracție de minimum 96%.

— Procedeul Protex — Franța de obținere directă a formaldehidei din metanol într-un reactor construit special în acest scop. Drept catalizatori se folosesc compuși ai molibdenului.

— Procedeul Teijin — Japonia de obținere directă a acidului tereftalic prin oxidarea paraxilenului cu aer la temperaturi și presiuni moderate, în vederea obținerii unui produs calitativ corespunzător fabricației de fibre poliesterice.

— Procedeul Japan Gas-Chemical de extracție a metaxilenului dintr-un amestec de xilen și etilbenzen cu ajutorul unui HF . BF_3. După separarea metaxilenului, amestecul de orto- și paraxilen și etilbenzen se separă prin fracționare. În instalația-pilot realizată în Japonia, metaxilenul a rezultat cu o puritate de 99,5%, iar conținutul în metaxilen rezidual în amestecul de orto- și paraxilen nu depășește 0,2%.

În Japonia s-a construit o instalație cu o capacitate de producție de 100 000 t/an amestec de xileni, iar firma Badger — S.U.A. a achiziționat licența acestui procedeu.

— Pentru obținerea unor cantități suplimentare de paraxilen, necesar consumului mereu în creștere de acid tereftalic, în S.U.A., s-a elaborat un procedeu catalitic de izomerizare a orto- și metaxilenului, care duce la formarea de paraxilen cu randamente bune și cu cantități relativ reduse de subproduse de descompunere.

— Pe linia chimizării cărbunelui, institutul de Tehnologia gazelor din S.U.A. a elaborat la scară-pilot un procedeu de hidrogazeificare a cărbunilor, prin care peste 50% din carbonul existent în cărbune este gazeificat. Prin purificarea gazelor, hidrogenul sulfurat, compușii organici al sulfului și bioxidului de carbon se separă. Oxidul de carbon existent în gazele rezultate, precum și bioxidul de carbon sînt reduse cu hidrogen la metan.

— În R. F. a Germaniei, firma Uhde a pus la punct, la nivel de instalație-pilot, un procedeu de eliminare a bioxidului de carbon, a sulfurii de carbon și a hidrogenului sulfurat din gaze, folosind drept solvent tri-*n*-butilfosfatul.

— În Venezuela se folosește un procedeu electric de deshidratare a țițeiului, care constă din trecerea emulsiei de apă-țiței printr-un cîmp electric puternic, care aglomerează particulele de apă în picături mari ce se separă ulterior prin simplă decantare.

— În Japonia s-a trecut la industrializarea unui procedeu de separare a *n*-parafinelor din lampant sau motorine prin aduct cu uree.

— În Anglia, procedeul de obținere a unor fibre de carbon cu rezistențe mecanice superioare s-a îmbunătățit, în sensul că se pot obține fibre cu diametre de 7—8 μ, cu rezistențe la rupere și modul de elasticitate foarte mare.

— Un copolimer al policlorurii de vinil cu butadiena, realizat în Japonia prin copolimerizare prin iradiere cu cobalt-60, prezintă o rezistenţă la şoc de 50—100 de ori mai mare decît policlorura de vinil.

O nouă metodă analitică bazată pe o combinare între separarea fizică, spectrometria de masă şi spectrometria în ultraviolet constituie baza unui nou procedeu de optimizare a unei instalaţii de cracare catalitică cu ajutorul calculatorului electronic. Cu ajutorul metodelor analitice menţionate, materia primă supusă cracării este identificată sub forma a nouă grupe de componente, a căror variaţie determină, cu ajutorul calculatorului electronic, o reglare a parametrilor funcţionali ai întregii instalaţii, astfel ca aceasta să funcţioneze în condiţii optime. Această metodă a fost pusă la punct de Societatea Atlantic din S.U.A.

Un procedeu electrostatic de acoperire a metalelor cu pelicule de sticlă a fost pus la punct în S.U.A. Noul procedeu constă din aşezarea stratului de sticlă pe suprafaţa metalului şi din încălzirea ambelor materiale la o temperatură cu 200—400°C, mai mică decît cea de înmuiere a sticlei. La această temperatură, crearea unui cîmp electrostatic puternic face ca sticla să adere foarte bine la metal.

Producţia mondială de amoniac a cunoscut în ultimile două decenii o creştere spectaculoasă, ca urmare a necesităţii sporirii continue a volumului de alimente. Astfel, de la un nivel de producţie de 3 640 000 t N, în anul 1950, producţia mondială de amoniac a crescut la 10 850 000 t N, în anul 1960, şi la, respectiv, 23 000 000 t N, în anul 1965.

Creşterile cele mai mari de producţie au apărut în ţările lagărului socialist. Astfel, în Uniunea Sovietică producţia de amoniac a crescut de la 1 150 000 t N, în anul 1960, la 2 700 000 t N, în anul 1965, respectiv de 2,35 ori, în timp ce în S.U.A. producţia de amoniac a crescut în aceeaşi perioadă de la 3 600 000 t N la 6 430 000 t N, respectiv de numai 1,76 ori. În R. D. Germană, producţia de amoniac a crescut de la 391 000 t N în anul 1960, la 437 000 t N în anul 1965, adică cu 11,2%, iar în R. P. Polonă producţia de amoniac a crescut în aceeaşi perioadă de la 285 000 t N la 440 000 t N, respectiv cu 54,5%. Din întreaga producţie de amoniac se apreciază că aproximativ 80% este consumată de industria de îngrăşăminte. Paralel cu creşterea volumului producţiei a crescut în mod simţitor şi capacitatea medie a instalaţiilor, ca urmare a influenţei acestui factor asupra investiţiei specifice.

Dintr-un studiu cu privire la influenţa capacităţii de producţie asupra investiţiei specifice rezultă că, în timp ce în anul 1953 capacitatea medie a unei instalaţii de amoniac era de 50 000 t/an, cu o investiţie specifică de 70 £/t, în anul 1967, capacitatea uzuală a instalaţiilor de amoniac a atins 300 000 t/an, cu o investiţie specifică de cinci ori mai mică, respectiv de 14 £/t.

Aceste concluzii sînt confirmate şi de evoluţia capacităţilor de producţie ale instalaţiilor de amoniac din S.U.A., aşa cum rezultă din tabela 1.

Tabela 1

Capacitatea instalaţiei, 1 000 t NH_3/an	Numărul de instalaţii în		Capacitatea totală, 1 000 t NH_3/an		Capacitatea totală, %	
	1963	1965	1963	1965	1963	1965
Pînă la 50	20	27	636	832	8,9	8,8
51 . . . 100	23	23	1 733	1 931	24,2	20,5
101 . . . 150	22	26	2 574	3 160	36,0	33,5
151 . . . 200	5	8	888	1 427	12,5	15,1
201 . . . 250	3	3	683	687	9,5	7,3
251 . . . 300	1	1	290	290	4,1	3,1
peste 300	1	3	345	1 105	4,8	11,7
Total	75	91	7 149	9 432	100	100

Din analiza acestei tabele rezultă că în anumai 2 ani ponderea instalaţiilor de peste 300 000 t/an a crescut de la 4,8 la 11,7%, în timp ce ponderea instalaţiilor cu capacităţi între 100 000 şi 150 000 t/an a scăzut de la 36% la 33,5%.

În anii care urmează, se preconizează construirea de instalaţii de 450 000 t/an, prima de acest fel fiind în prezent pusă în funcţiune.

Influenţa capacităţii de producţie asupra preţului de cost al tonei de amoniac, exprimat în £, este indicată în tabela 2, în care este arătată şi evoluţia capacităţii optime de producţie în funcţie de timp:

Tabela 2

	1961	1962	1963	1966
Capacitatea, t/an	90 000	108 000	180 000	300 000
Costul tonei de amoniac, £	11,30	8,70	7,90	5,80

Pe baza experienţei acumulate la montarea şi punerea în funcţiune a unor instalaţii de capacităţi mari, pînă la sfîrşitul anului 1968, firma Kellogg a pus în funcţiune 23 de instalaţii, cu capacităţi de 300 000 t/an sau mai mari, durata montajului fiind de 11 luni, iar cea de atingere a parametrilor funcţionali proiectaţi, de 19 zile de la punerea ei în funcţiune.

Industria amoniacului cunoaşte în prezent o puternică dezvoltare şi în Japonia. Astfel, în anul 1967 au fost puse în funcţiune trei instalaţii cu capacităţi variind între 500 şi 749 t/zi şi o instalaţie de 800 t/zi, iar pînă în anul 1972 vor mai fi puse în funcţiune următoarele instalaţii:

— o instalaţie de 600 t/zi;
— o instalaţie de 750 t/zi;
— o instalaţie de 800 t/zi;
— şapte instalaţii de cîte 1 000 t/zi.

Prin realizarea acestei noi instalaţii, 80% din producţia de amoniac a Japoniei va fi obţinută numai cu instalaţii de capacităţi mari.

Printre ţările socialiste, unde se remarcă indici mari de creştere a producţiei de amoniac, este de subliniat construcţia complexului de îngrăşăminte de la Pulawy, din R. P. Polonă, care va deţine în fază finală o capacitate de producţie de 3 000 t/zi amoniac pe bază de gaze naturale furnizate de către U.R.S.S.

Studiile de perspectivă, recent întocmite, duc la concluzia că în deceniul care urmează vor fi puse în funcţiune linii tehnologice de amoniac de 2 000—3 000 t/zi. Pentru desfacerea producţiei noilor instalaţii în condiţii şi mai avantajoase decît cele actuale, se prevede realizarea unor reţele de conducte interconectate între principalii producători şi punctele de consum care vor distribui amoniacul în condiţii oarecum similare celor practicate în prezent la distribuţia energiei electrice.

Astfel de conducte s-au construit deja pe teritoriul S.U.A. Una dintre acestea, în lungime de circa 3 000 km, are un volum echivalent cu 40 000 t amoniac. Prin interconectarea conductelor de transportare a amoniacului între diferitele uzine producătoare, consumatorii vor putea fi alimentaţi în mod continuu, chiar în cazul opririi neprevăzute a uneia din instalaţii, iar revizia periodică anuală a fiecăreia dintre acestea se va putea organiza eşalonat, astfel încît consumatorii să fie aprovizionaţi în mod continuu.

Din studiile efectuate rezultă că, în cazul transportului amoniacului pe conducte, amplasarea noilor instalaţii de amoniac se poate face în condiţii mai avantajoase, în imediata apropiere a unor zăcăminte de gaze naturale de joasă presiune, care pot fi astfel valorificate fără cheltuielile suplimentare, aferente comprimării lor.

Tot în legătură cu perspectiva industriei azotului sînt de menţionat cercetările axate pe îmbunătăţirea catalizatorilor, atît pentru sinteza amoniacului, cît şi pentru oxidarea acestuia la fabricarea acidului azotic. În ceea ce priveşte sinteza amoniacului, este de aşteptat realizarea unor catalizatori care să permită obţinerea acestuia la presiuni mai reduse, ceea ce va permite realizarea unor instalaţii de capacităţi şi mai mari, în condiţiile tehnologiilor actuale de fabricare a coloanelor de sinteză.

În ceea ce priveşte oxidarea amoniacului, catalizatorul folosit în prezent, aliajul platin-rodiu, a devenit în ultimul timp tot mai greu accesibil, datorită creşterii preţului platinei de peste trei ori, în decurs de zece ani, aşa încît cercetările din acest domeniu sînt axate pe găsirea unui catalizator mai avantajos.

Oricum, din datele publicate, rezultă că direcţia de dezvoltare a industriei azotului pe plan mondial, în deceniul care urmează,

este axată pe realizarea unor instalații cu capacități de producție cît mai mari, bazate pe tehnologiile actuale și pe posibilitățile de îmbunătățire a unora dintre catalizatorii folosiți. În sinteza amoniacului, deceniul care urmează poate să aducă însă și unele surprize, revoluționare din punct de vedere al tehnologiei. În acest sens, sînt de menționat cercetările efectuate la Universitatea Stanford din S.U.A., care au permis realizarea în fază de laborator a amoniacului cu ajutorul azotului atmosferic, la temperatura și presiunea obișnuită. În această sinteză s-a pornit de la un compus organotitanic tetravalent, care este redus la titan bivalent, în prezența azotului. Prin adiția naftalidei de sodiu, azotul este redus la valența minus trei. Prin hidroliza întregului sistem se degajă amoniac. Cercetările în curs sînt axate pe regenerarea compusului organotitanic și pe îmbunătățirea randamentului.

Aducerea unui astfel de procedeu în condiții industrializabile va constitui un aspect cu totul nou în industria amoniacului, în anii care urmează.

Un alt fenomen ce caracterizează în ultimii ani industria îngrășămintelor cu azot îl constituie creșterea continuă a producției de uree. Pe plan mondial, se apreciază că ponderea ureei în consumul de îngrășăminte azotoase a crescut de la 5%, în anul 1959, la 12%, în 1964, și, respectiv, la 18%, în anul 1967. Conform previziunilor făcute de o serie de specialiști, se apreciază că, în anul 1970, ureea va reprezenta 28% din consumul mondial de îngrășăminte cu azot. Ca nivel de producție, ureea a atins 10 mil. t în 1966, urmînd ca în anul 1970 să atingă 21 mil. t. În aceea ce privește capacitatea instalațiilor, aceasta a crescut continuu în ultimii ani, atingînd în prezent 1 000 t/zi.

Influența tehnologiei aplicate asupra prețului de cost al ureei, exprimat în £/t, în condițiile prețului de achiziție al amoniacului de 20 £/t și fără evaluarea bioxidului de carbon, pentru o instalație de uree de 330 000 t/an, este indicată în tabela 3.

Tabela 3

Costuri, £/t	Procedeul SNAM	Procedeul STAMI-CARBON	Procedeul TOYO-KOATSU
Materii prime	11,5	11,4	11,5
Energie	2,2	1,7	1,4
Cheltuieli de industrializare, manoperă etc.	0,7	0,8	0,8
Amortizări	0,9	1,2	1,0
Total	15,3	15,1	14,7

În afară de țările socialiste, în care în cadrul noilor instalații, ureea ocupă un loc important, capacități noi pentru uree se construiesc și în alte țări industrializate. Astfel, în Japonia numai în anul 1970 urmează a fi puse în funcțiune cinci instalații de uree, după cum urmează:

- o instalație cu o capacitate de producție de 495 000 t, aparținînd societății Mitsui Koatsu, amplasată la Osaka;
- o instalație cu o capacitate de producție de 264 000 t/an aparținînd societății Mitsubishi, amplasată la Kurosaki;
- o instalație cu o capacitate de producție de 297 000 t, aparținînd societății Nippon Kasai, amplasată la Iwaki;
- o instalație cu o capacitate de producție de 462 000 t, aparținînd societății Kashima, amplasată la Kashima;
- o instalație de 495 000 t/an, aparținînd societății Nihon Ammonia, amplasată la Sodegaura.

Industria chimică ocupă în R. P. Ungară locul trei în ceea ce privește volumul producției, după industria construcțiilor de mașini și industria metalurgiei feroase și neferoase, acoperind 10,1% din volumul producției întregii industrii.

Înaintea celui de-al doilea război mondial, industria chimică din R. P. Ungară a fost profilată pe produse anorganice, medicamente și fabrici pentru prelucrarea cauciucului. În timpul războiului, peste un sfert din capacitatea de producție a industriei chimice a fost distrusă. Eforturile de reconstruire, de dezvoltare și de diversificare a industriei chimice ungare au permis ca în anul 1950 nivelul producției să fie cu 40% mai mare, în comparație cu anul 1938. În perioada 1949—1958, volumul producției industriei chimice ungare a crescut de cinci ori, iar în perioada 1960—1968, de alte două ori. Trebuie remarcat faptul că această dezvoltare s-a realizat în condițiile lipsei unei baze de materii prime proprii ca fosforul, sulful, sarea etc.

Indicele anual de creștere a producției industriei chimice din R. P. Ungară a depășit în ultimii trei ani 10%, iar în anul 1969 se prevede a atinge 9%, ca urmare a investițiilor acordate acestei industrii. În cincinalul actual, volumul investițiilor pentru industria chimică atinge 22 miliarde forinți, ceea ce reprezintă circa 18% din investițiile acordate întregii industrii. Ca rezultat al acestui efort, în actualul cincinal s-au dezvoltat și s-au modernizat industria de medicamente, industria de îngrășăminte și cea de materiale plastice și fibre sintetice.

În ceea ce privește producția de medicamente, aceasta reprezintă 1% din producția mondială. Indicele anual de creștere al acestei ramuri industriale a atins în anul 1968 15%, iar valoarea producției, aproximativ 190 mil. $. La nivelul anului 1970, volumul producției de medicamente a R. P. Ungare se prevede a atinge 210 mil. $. Din producția actuală de medicamente, 30% este destinată consumului intern, iar restul, de 70%, exportului. Printre țările importatoare de medicamente ungurești, un loc important îl ocupă Uniunea Sovietică. În țările capitaliste, volumul exportului de medicamente reprezintă aproximativ 20% din volumul total al exportului de medicamente și se apreciază că pînă în anul 1970, acesta va spori la 60%. Dintre substanțele medicamentoase importante se menționează vitamina B_{12}, al cărei volum de poducție va spori de la 205,4 kg în anul 1968, la 250 kg în anul 1970, precum și cea de morfină, a cărei producție va spori de la 16 la 22 t, în aceeași perioadă.

Producția de îngrășăminte chimice ocupă, de asemenea, o pondere importantă în industria chimică din R. P. Ungară. În anul 1968, producția de îngrășăminte azotoase a atins 250 000 t N, ceea ce reprezintă circa 1% din producția mondială. Conform prevederilor, în anul 1970 producția de îngrășăminte azotoase va atinge 400 000 t N. Producția de îngrășăminte fosfatice, care în anul 1968 a atins 156 000 t P_2O_5, va spori pînă în anul 1970 la 200 000 t P_2O_5.

Producția de îngrășăminte azotoase este concentrată în trei instalații amplasate la Pet, Kazincbarcika și la Tiszaszederkeny. Instalația de la Pet, cea mai veche de altfel, realiza amoniacul folosind ca materie primă cocsul, pînă în anul 1967, cînd a fost trecută pe gaze naturale. Capacitatea acestei instalații este de 42 000 t/an amoniac. În prezent, se extinde capacitatea de producție a uzinei de la Pet la 170 000 t/an amoniac, montînd o nouă instalație, proiectată de firma daneză Topsoe, cu utilaje livrate de firma engleză Simon Carves. Instalația de amoniac de la Kazincbarcika, care dispune de o capacitate de producție de 13 000 t/an, inițial pe cocs, din anul 1962, a fost, de asemenea trecută pe gaze naturale. Instalația de amoniac cea mai nouă și cea mai mare se află amplasată la Tiszaszederkeny și a fost pusă în funcțiune în anul 1964, dispunînd de o capacitate de producție de 200 000 t/an.

Producția de superfosfați a atins în anul 1968 850 000 t și se va extinde la un milion de tone pînă în anul 1970. În obținerea superfosfatului se folosește un procedeu sovietic, industrializat cu utilaje construite în R. P. Ungară.

În anul 1971, se prevede punerea în funcțiune la Pet a unei instalații de nitrofosfați, cu o capacitate de producție de 110 000 t/an, pe baza unui procedeu elaborat în R. P. Ungară.

Producția de acid sulfuric a atins în anul 1968 cifra de 437 200 t, urmînd să crească la 450 000 t în anul 1970. Acidul sulfuric se realizează cu sulf elementar importat din R. P. Polonă. În prezent se află în curs de construcție o nouă instalație de acid sulfuric de 200 000 t/an, la Szolnok, care va fi pusă în funcțiune în anul 1971. Această instalație este livrată de R. P. Polonă.

În ceea ce privește materialele plastice, producția acestora a atins în anul 1968 40 000 t, urmînd a crește la 100 000 t, în anul 1970. Prima instalație mare pentru obținerea materialelor plastice a fost pusă în funcțiune la Berente, în anul 1963, pentru policlorura de vinil. Procedeul folosit pentru obținerea monomerului este Montecatini, prin oxidarea parțială a acetilenei. Instalația, avînd o capacitate de producție inițială de 6 000 t/an, se extinde în prezent la 30 000 t/an. La Tiszaszederkeny se construiește în prezent o instalație de polietilenă de înaltă presiune, de 24 000 t/an, folosind procedeul I.C.I. Instalația este livrată de firma engleză Simon Carves. Etilena necesară acestei instalații se obține într-o instalație de piroliză a benzenului, cu o capacitate de producție de 24 000 t/an, folosind un procedeu și o instalație livrată de U.R.S.S. Ca subproduse, din piroliză rezultă propilen, propan, butadienă, izobutilenă și stiren.

La Balatonfuzfo, se află în curs de montaj o instalaţie pentru obţinerea răşinilor poliesterice, cu o capacitate de producţie de 10 000 t/an. Instalaţia, proiectată şi realizată pe baza unui procedeu propriu, foloseşte ca materie primă glicolul din import.
În fază pilot, se experimentează în prezent policarbonaţii. În perspectivă, se întrevede fabricarea polipropilenei pornind de la propilena ce rezultă ca subprodus din instalaţiile de piroliză.
În ceea ce priveşte fibrele sintetice, producţia acestora va spori de la 5 000 t, în anul 1968, la 7 000 t, în anul 1970. Faţă de necesarul de fibre sintetice din anul 1970, estimat la 35 000 t, rezultă că acesta va fi acoperit din producţia internă numai în proporţie de 20%, pentru restul urmînd a se recurge la import.
În prezent, există două instalaţii de fibre sintetice la Nyergesujfalu şi anume o instalaţie de fibre poliamidice cu o capacitate de producţie de 2 500 t/an, realizată pe baza unui procedeu achiziţionat din R. D. Germană. În paralel, instalaţia dispune şi de o secţie de fire poliamidice construită după procedeul Uhde, cu o capacitate de producţie de 1 600 t/an, care, în prezent, se extinde la dublu. Caprolactama necesară fibrelor poliamidice se realizează într-o instalaţie de 5 000 t/an, construită pe baza unui procedeu sovietic. În ceea ce priveşte fibrele de polipropilenă, în R. P. Ungară s-a elaborat un procedeu original pentru obţinerea acestora, pe baza căruia s-a pus în funcţiune o instalaţie experimentală, cu o capacitate de producţie de 600 t/an. În anii care urmează, se prevede realizarea unor noi tipuri de fibre sintetice. Astfel, în anul 1972, va fi pusă în funcţiune o instalaţie pentru obţinerea fibrelor acrilice, cu o capacitate de producţie de 5 000 t/an, pe baza procedeului Snia Viscoza, folosind ca materie primă acrilonitrilul ce se va importa din Austria, iar în anul 1974 va fi pusă în funcţiune o fabrică de fire poliesterice, cu o capacitate de producţie de 9 000 t/an.

În ceea ce priveşte industria petrochimică, R. P. Ungară, nedeţinînd mari rezerve de petrol, a extras în anul 1968 1,8 mil. t ţiţei şi a importat pentru acoperirea necesarului intern de hidrocarburi încă 3,2 mil. t ţiţei. Din consumul total de produse petroliere, industria chimică a preluat circa 3%. În cadrul programului de dezvoltare, în acest an va fi pusă în funcţiune o instalaţie de reformare cu o capacitate de producţie de 300 000 t/an, iar în anul 1970 va fi pusă în funcţiune o instalaţie de hidrocracare cu o capacitate de producţie de 1 mil. t. În anul 1971 se prevede punerea în funcţiune a unei instalaţii pentru separarea xilenilor, iar în anul 1975 vor fi puse în funcţiune instalaţii pentru separarea *n*-parafinelor, precum şi pentru obţinerea anhidridei ftalice.
Prin dezvoltarea industriei petrochimice, consumul de ţiţei al industriei chimice din R. P. Ungară va atinge în anul 1975 1 mil. t, faţă de un consum total de ţiţei estimat la 9 mil. t. În paralel, se va dubla şi consumul de gaze naturale, care va atinge în anul 1975 800 mil. m^3, faţă de un consum total de gaze naturale de 5 miliarde m^3, estimat pentru acel an.
În ceea ce priveşte industria cauciucului, R. P. Ungară nu dispune de instalaţii pentru obţinerea cauciucului sintetic, ci numai de instalaţii de prelucrare a cauciucului. Producţia de anvelope a atins în anul trecut 400 000 de bucăţi.
În perspectivă, se prevede construirea unei fabrici de negru de fum şi a unei instalaţii de cauciuc poliizoprenic.
Industria chimică din R. P. Ungară a întreprins o largă acţiune de cooperare cu întreprinderi din străinătate.
Astfel, la începutul acestui an întreprinderea Nitrokhemia din Budapesta a încheiat cu firma Hoechst din R. F. a Germaniei o convenţie de colaborare pentru cercetări comune în domeniul antidăunătorilor, precum şi pentru fabricarea în Ungaria a unor insecticide, care urmează să fie exportate sub emblema Hoechst.

★ ★ ★

În Polonia, în cadrul complexului de la Pulawj, a intrat în funcţiune şi cea de-a treia linie de azotat de amoniu, care produce zilnic 1 200 t. Cu aceasta, fabrica de azotat de amoniu cu trei linii identice de fabricaţie realizează anual 1,2 mil. t, fiind astfel cea mai mare din lume.
Instalaţia s-a realizat cu ajutorul tehnic al Societăţii Kaltenbach. Datele garantate de constructor sînt următoarele:

Capacitatea de producţie t/zi NH_4NO_3 ..	1 115
Conţinut în N	34,8%
Umiditate	0,3%
Consumul de NH_3, t/t, 35% NH_4NO_3	0,225
Consumul de 100% HNO_3, t/t, 35% NH_4NO_3.....	0,811
Energie electrică, kWh/t 35% NH_4NO_3	16,5
Granule mai mici de 0,8 mm	0,5%

Toţi parametrii garantaţi au fost realizaţi şi depăşiţi.

★

Cea mai mare fabrică de amoniac care s-a realizat pînă în prezent în lume este în construcţie în Japonia, în regiunea Chiba, şi are o capacitate de peste 1 700 t amoniac/zi. Darea în funcţiune este prevăzută pentru anul 1970. Proiectarea şi ingineria s-au realizat de firma M. W. Kellogg.
O nouă instalaţie pentru producerea clorurii de sodiu prin electroliză este în construcţie în Italia, la Ciro Marina, pe ţărmul Mării Ionice. Aceasta are o capacitate de 1 mil. t/an, fiind cea mai mare din lume şi va costa 15 miliarde lire. Darea în funcţiune este prevăzută pentru începutul anului 1970. Sarea rezultată are o puritate de 99,94%.
O conductă de circa 40 km lungime transportă soluţia de sare gemă de la salina Timpa del Salto.

★

În Japonia, la Kikumoto, este în construcţie o fabrică ce va costa 22 mil. dolari, urmînd să producă: 7 200 t metrice/an metilendiizocianat, 10 000 t metrice/an polieter, 3 000 t metrice/an poliester, 2 400 t/an elastomeri şi 1 200 t/an materii prime pentru lacuri.
Uzina se realizează în colaborare cu firma Bayer.

★

Societatea italiană Snam Progetti construieşte în Uniunea Sovietică o instalaţie de cracare catalitică a gazelor naturale. Aceasta va prelucra anual 2,5 miliarde m^3 şi va costa 22 mil. dolari.

★

În R. P. Ungară, la Szony, se construieşte, cu ajutorul Uniunii Sovietice, un complex petrochimic de prelucrare a gazelor de sondă, cu un conţinut de sulf de 0,2%. Acesta va costa 150 mil. forinţi şi va intra în funcţiune la mijlocul anului 1969.

★

În S.U.A., la Corpus Christi-Texas, a fost dată în producţie o instalaţie ce va produce anual circa 23 000 t pseudocumen (1,2,4-trimetilbenzen). O parte din acest produs va servi ca materie primă la fabricarea trimetilanhidridei în cadrul complexului de la Joliet. O dată cu intrarea în funcţiune, costul trimetilanhidridei (TMA) va scădea de la 54 la 25 cenţi pound-ul.
Pentru fabricarea unui kilogram de TMA este necesar 1 kg, pseudocumen. Cantităţi mici din primul produs se utilizează la fabricarea pseudocumidinei (2,4,5-trimetilanilina), un intermediar pentru producerea coloranţilor şi a produselor farmaceutice. Trimetilanhidrina se foloseşte la obţinerea polimerilor de tip poliamidă-poliimidă, a agenţilor de acoperire, a lubrifianţilor pentru temperatură înaltă. În anul 1969 se prevede folosirea a circa 6 500 t TMA.

★

În Belgia, la Couillet, în cadrul uzinelor ce produc silicaţi, s-a dat în funcţiune o instalaţie de silicat de sodiu anhidru. Acesta se va folosi cu precădere la fabricarea detergenţilor.

★

Deşi intrată de curînd în producţie, datorită rezultatelor obţinute şi necesarului mereu crescînd de răşini epoxi, uzina de la Greffern, Republica Federală a Germaniei, urmează să-şi mărească considerabil capacitatea de producţie; datorită acestei extinderi, fabrica va deveni una dintre cele mai importante unităţi de producţie din Europa. Uzina posedă separat şi un reactor-pilot, care permite producerea a noi răşini în cantităţi suficiente pentru a li se putea stabili valoarea de utilizare la nivel industrial.

★

Ca urmare a descreşterii producţiei de acid crezilic

rezultat la cocsificarea cărbunilor, s-a hotărît dublarea capacităţii instalaţiei de la Newark — S.U.A., care obţine acest produs prin sinteză, ajungîndu-se astfel la circa 23 000 t/an.
O nouă fabrică va fi dată în folosinţă la începutul anului 1971.

★

În Franţa, Societatea Charbonages, a hotărît începerea construcţiei unei importante unităţi pentru producerea superfosfatului în zona industrială Donvrain. Aceasta va costa 650 mil. franci şi va prelucra 400 000 t/an rocă fosfatică din import.
În noul complex vor lucra 350 de persoane.

★

În Japonia, la Ohtake, a început montarea unei noi instalaţii pentru fabricarea glicerinei. Aceasta va aplica un nou procedeu de sinteză, şi anume polietilena este oxidată în prealabil cu acid peracetic. Oxidul de propilenă este apoi izomerizat pentru a trece în alil-alcool, şi acesta este convertit la glicerină. Acest procedeu este singurul din lume care utilizează acidul peracetic la obţinerea oxidului de propilenă.
Darea în funcţiune este prevăzută pentru primăvara anului 1970.

★

În Turcia, la Gebze, se construieşte un mare complex organic care va produce în prima etapă 8 000 t răşini ureoformaldehidice, 1 000 t răşini UF speciale, 1 500 t răşini melaminice, 1 200 t produse chimice pentru textile, hîrtie şi pielărie.
Societatea BASF este însărcinată cu realizarea şi darea în funcţiune a noului complex.

★

În S.U.A., Societatea Elcor a efectuat cu succes probele mecanice la cea mai mare instalaţie ce va produce zilnic 1 000 t sulf, utilizînd ca materie primă gipsul.

★

Exportul de sulf al R.P. Polone a fost în anul 1968 de 965 000 t, cu aproximativ de trei ori mai mult decît în anul 1966 (271 727 t). Această creştere considerabilă se datoreşte în mare parte dării în producţie a minei de la Piaseczno şi modernizării celor de la Grzybow şi Jeziorko, care au făcut produsul competitiv pe piaţa mondială.

★

În anul 1968, producţia de îngrăşăminte cu azot a Ungariei a depăşit pentru prima dată un milion tone pe an, însumînd 1 196 000 t produse, respectiv 251 000 t azot, înregistrîndu-se o creştere de circa 30% faţă de anul precedent. În majoritate, această creştere se datoreşte unei folosiri mai judicioase a capacităţilor existente, cît şi a extinderilor din cele trei centre producătoare de la Petfürdö, Tiszapalkonya şi Kazincbarcika. Ureea figurează, de asemenea, pentru prima dată ca produs industrial, prin darea în exploatare a instalaţiei de la Kazincbarcika. Aprovizionarea cu îngrăşăminte cu azot, în Ungaria, pe ultimii cinci ani este următoarea:

Anul	Producţia, t	Import, t
1964	449 000	481 000
1965	722 000	314 000
1966	876 000	268 000
1967	917 000	211 000
1968	1196 000	502 000

Principalele ţări din care s-a importat sînt Austria şi U.R.S.S., produsele fiind uree, sulfat de amoniu şi nitrocalcar.

★

Darea în producţie a celui mai mare complex de îngrăşăminte cu azot de la Vratsa — Bulgaria s-a reflectat în creşterea producţiei. În primele trei luni ale anului 1968 s-au fabricat 416 500 t N, faţă de 280 900 t N, în aceeaşi perioadă a anului 1967, reprezentînd o creştere de 48%. În cadrul aceluiaşi complex, a început să producă şi fabrica de uree la o capacitate de 1 800 t/zi.
Pe baza datelor publicate, în primele 10 luni ale anului 1968 s-au produs mai mult de 521 000 t N, din care circa jumătate sînt sub formă de uree. Următorul stadiu de dezvoltare prevede introducerea în fabricaţie a îngrăşămintelor complexe care se vor realiza în cadrul combinatului de la Varna ce se află în construcţie şi care trebuie să producă în 1970. Producţia de îngrăşăminte cu azot a Bulgariei, mii t N:

	1966	1967	1968 *
Azotat de amoniu	261,9	253,3	260,0
Uree	24,7	89,0	248,0
Azotat de sodiu	2,3	2,3	2,0
Apă amoniacală	5,7	6,3	8,0
Sulfat de amoniu	2,8	3,0	3,0
Total	297,4	353,9	521,0

* Primele 10 luni

★

În Polonia, în cadrul complexului de azot F. Dziezynski de la Tarnow au început lucrările de extindere la secţia de caprolactamă. Producţia acesteia va ajunge la 28 000 t anual şi va servi la obţinerea fibrei sintetice nylon-6, comercializat sub denumirea de „Sterlon".

★

În Republica Democrată Germană este planificat a se realiza un combinat de îngrăşăminte cu azot identic cu cel de la Schwedt-pe-Oder. Nu au fost publicate date în legătură cu amplasarea acestuia. Complexul de la Schwedt, care a fost dat în funcţiune în 1966—1967, produce zilnic 500 t amoniac şi 1500 t nitrocalcar (25%N).

★

În Germania Federală este în construcţie la Hanovra o uzină care va produce magneziu metalic. Darea în funcţiune este prevăzută pentru începutul anului 1971. Aceasta va costa 100 mil. DM şi va produce pentru început 20 000 — 30 000 t magneziu şi 50 000 — 80 000 t clor.
Instalaţia se realizează cu ajutorul firmei norvegiene Azote din Oslo, cea mai mare producătoare din Europa şi, în acelaşi timp, cea mai mare exportatoare din lume.
Consumul de magneziu în Europa Occidentală este de 600 000 t anual, cu tendinţă accentuată de creştere, datorită utilizării lui la obţinerea unor aliage speciale, folosite în industria de automobile şi în aviatică.

★

Două noi instalaţii importante pentru producerea apei oxigenate şi a tetraetilplumbului au fost terminate şi date în folosinţă în Italia, la Bussi. Investiţiile s-au ridicat la 6 miliarde £.

★

În Canada, în regiunea Montreal, societatea BASF construieşte o instalaţie de obţinere a alcoolilor oxo, cu o capacitate de 45 000 t/an. Investiţiile se apreciază la 30 mil. DM. Producţia urmează să înceapă în 1971. Fabrica va produce butanol şi 2-etilhexanol după metoda BASF care vor servi la fabricarea acrilaţilor, a răşinilor sintetice şi a plastifianţilor.
Aceasta va fi prima fabrică de acest fel din Canada şi va satisface în întregime necesarul intern.

★

În Alaska, ca urmare a rezervelor mari de petrol puse în evidenţă în această regiune, urmează a se construi o conductă pentru transportul petrolului brut din partea de Nord pînă la golful Alaska. Aceasta va avea o lungime de 1 200 km şi va transporta zilnic circa 82 000 m³. Darea în exploatare este prevăzută pentru anul 1972, iar investiţiile se vor ridica la 860 mil $.

★

În S.U.A., la Glasgou, a început construcţia celei de a treia uzine pentru exploatarea şi prelucrarea bentonitei tip sodiu, care poate fi obţinută fie sub formă de granule, fie pulverulentă.
Exploatarea noului depozit de bentonită a apărut necesară ca urmare a cererii pe piaţă a acestui produs. Uzina trebuie să producă în 1971.
Societatea Humphrey construieşte fabrici de azotat de amoniu granulat după un nou procedeu (MCC), pus la punct de firma Mississippi Chem. Comp., de la care a cumpărat licenţa. Această metodă, pusă de curînd la punct pentru a îmbunătăţi calităţile fizice ale azotatului de amoniu, prevede introducerea în cantităţi mici de alte săruri de amoniu, în scopul stabilizării schimbărilor de formă cristalină ce au loc în timpul granulării.

★

Cel de-al treilea cuptor electric de 50 MW pentru obţinerea fosforului a început să producă în U.R.S.S., la Chimkent, la capacitatea proiectată.
Cel de-al patrulea cuptor

este în curs de finisare, urmînd să intre în probe în acest an.

★

În februarie a.c. a intrat în producţie la Coatzacoalcos-Mexic cel mai mare complex de îngrăşăminte, a cărui producţie este destinată, în principal, exportului. Construcţia a început în anul 1966, a costat circa 64 mil. $ şi, practic, s-a terminat la sfîrşitul anului 1968. Complexul cuprinde două linii de acid fosforic după procedeul Prayon, cu o capacitate totală de 410 000 t scurte pe an P_2O_5, 204 000 t scurte superfosfat triplu şi două linii de 1,2 mil. t scurte acid sulfuric. Din totalul de acid fosforic, 80 000 t scurte P_2O_5 se obţin sub formă de acid cu 40% P_2O_5, folosit la fabricarea superfosfatului triplu, iar restul de 325 000 t P_2O_5, ca acid cu 54% P_2O_5.

★

În Albania au început lucrările privind construirea de fabrici pentru dublarea capacităţilor de producţie a îngrăşămintelor cu azot. Acestea se vor realiza cu asistenţă tehnică din R. P. Chineză.
Singura fabrică în funcţiune, cea de la Fieri, completată în 1967, produce 41 000 t/an azot, ca azotat de amoniu.

★

În cadrul complexului de la Varna — Bulgaria, se construieşte o instalaţie care va produce zilnic 830 t sulfat de amoniu, după procedeul I.C.I., folosind ca materie primă gipsul sau anhidritul. Amoniacul necesar este furnizat de o instalaţie din cadrul aceluiaşi complex, care aplică procedeul I.C.I. de reformare cu vapori a produselor nafta.
Ambele instalaţii se construiesc cu ajutorul Societăţii Humphreys — Glasgow.

★

Între R. S. F. Jugoslavia, R. P. Ungară şi Societatea austriacă OSW din Linz a fost semnat un contract de colaborare privind producţia de fibre sintetice. Astfel, acrilonitrilul monomer se va fabrica în R.S.F. Jugoslavia, polimerizarea şi filarea se vor realiza în R.P. Ungaria, iar prelucrarea finală în Austria.
Societatcea OSW acordă asistenţă la proiectarea şi la realizarea instalaţiilor.

★

În Japonia, în localitatea Miyako a început, la sfîrşitul anului 1968, construcţia unei fabrici care va produce zilnic 120 t fosfat amoniacal. Noua unitate va folosi procedeul pus la punct de Scottish Agr. Ind. (SAI), de obţinere a produsului sub formă de praf.

★

În Statele Unite, în cadrul complexului de la Lake Charles, s-a introdus un nou tip de celulă de electroliză cu mercur M_2, construită şi pusă la punct de Societatea italiană „Nora". Instalaţia lucrează cu o intensitate de curent de 300 000 A, produce circa 10 t clor/zi pentru fiecare celulă din cele 68 aflate în funcţiune. O creştere la 450 000 A duce la o mărire a producţiei de clor cu 50%, respectiv 15 t/zi, şi fiecare celulă. Costul energiei electrice reprezintă 40—50% din preţul de cost al tonei de clor. De asemenea, cantitatea de mercur necesară fiecărei celule este cu 10—20% mai mică.
Din producţia totală de clor, circa 30% se realizează în celule cu mercur.
În ultimii patru ani, producţia de clor a Statelor Unite a crescut anual cu 7,25%, la 1 ianuarie 1969 fiind de 9,1 mil. t, faţă de 8,5 mil. t în anul trecut.

★

În Republica Federală a Germaniei, la Ludwigshafen, pe Rin, urmează să se construiască o instalaţie care va produce un nou tip de material termoplastic, pe bază de formaldehidă. Aceasta va avea pentru început o capacitate de 6 000 t/an şi va fi dată în producţie în 1970. Investiţiile necesare se apreciază la 20 mil. DM. Acest produs va fi folosit într-o serie de domenii rezervate în prezent metalelor, ca, de exemplu: piese tehnice pentru industria de automobile, pentru mecanica de precizie, electrotehnică şi informatică. Fabrica va fi realizată în comun cu Societatea BASF şi Degussa.

★

În Olanda, se va construi la Borssele, lîngă Middleburg, prima centrală nucleară cu o putere de 400 hw (e). Aceasta va costa 60 mil. $ şi va fi dată în funcţiune în anul 1973. Drept combustibil se va utiliza uraniul îmbogăţit.
Uzina se va realiza cu asistenţa tehnică a două firme vest-germane.

★

În următorii 2—3 ani, producţia mondială de uraniu va creşte cu 60—70%, ca urmare a necesarului tot mai mare de energie nucleară. În momentul de faţă, se produc 21 315 t oxid de uraniu (U_3O_8) urmînd să se ajungă, conform necesarului, la circa 35 000 t. Acesta a fost apreciat avînd în vedere creşterea capacităţii generatoarelor de energie din lumea capitalistă, care în 1970 va fi de 25 000 Mw (e), iar 1975 trebuie să ajungă la 101 000—125 000 Mw (e).

★

Cea mai mare cantitate de alumină din lume se va produce în Australia. Prin darea în funcţiune în anul 1971 a noilor capacităţi existente în construcţie, producţia va creşte de la circa 915 000 t anual la 1,32 mil. t. Această mărire va costa circa 60 mil. $.

★

În Republica Federală a Germaniei, societatea BASF şi-a mărit capacitatea de producţie de polietilenimină la 20 000 t/an, fiind astfel cea mai mare producătoare din lume. Principalul consumator al acestui produs, comercializat sub denumirea de „Polimin" este industria hîrtiei.

★

În următoarele 3—4 luni va intra în producţie marele complex de îngrăşăminte cu azot de la Arzew — Algeria. Acesta va produce zilnic 1 000 t amoniac, 400 t acid azotic, 500 t azotat de amoniu şi 400 t uree. Este planificat să se exporte jumătate din producţia de amoniac şi 60% din celelalte îngrăşăminte. Costul investiţiilor s-a ridicat la 60 mil. $, acestea fiind realizate după ingineria Chemico. De asemenea, la Annaba este în construcţie un combinat de îngrăşăminte cu fosfor care va costa 50 mil. $ şi va intra în funcţiune în 1971.

★

Capacitatea de producţie este de 1 500 t/zi acid sulfuric şi 500 t îngrăşăminte fosfatice, realizate după procedeele Kuhlmann şi Péchiney — St. Gobain.

★

În Olanda, este în construcţie o fabrică care va produce anual 90 000 t dimetiltereftalat. Aceasta va costa 28 mil. $ şi va începe să producă la jumătatea anului 1971. Instalaţia se realizează în colaborare cu firma vest-germană Hoechst. Dimetiltereftalatul se va utiliza la obţinerea fibrelor poliesterice.

★

În Finlanda, la Siilinjarvi, urmează să intre în producţie în toamna acestui an prima fabrică din Europa de acid fosforic, care va lucra după noul procedeu cu semihidrat Dorr — Oliver HYS. Capacitatea instalaţiei este de 75 000 t/an P_2O_5, folosindu-se ca materie primă apatita de Kola. Acidul fosforic va servi la fabricarea a 120 000 t fosfat monoamoniacal care va fi utilizat la obţinerea îngrăşămintelor concentrate.

★

În Belgia, este în curs de realizare o instalaţie de acid fosforic după procedeul Nissan, a treia de acest fel din Europa. Darea în producţie este prevăzută pentru anul 1970 la o capacitate de 300 t P_2O_5/zi, fiind astfel cea mai mare ce va lucra după această metodă. Reactorul va fi realizat de firma west-germană Uhde, restul cu mijloace interne.

★

În Italia, în cadrul complexului petrochimic de la Gela, este planificat a se realiza o fabrică care va produce anual 30 000 t P_2O_5 ca tripolifosfat de sodiu, după metoda japoneză Central Glass.

★

Pe baza cercetărilor efectuate în S.U.A., la T.V.A., a început producţia industrială a unui nou îngrăşămînt complex pe bază de fosfaţi de amoniu şi uree (U.A.P.). O nouă instalaţie care va produce 40 000 t/an substanţă activă din acest nou sortiment urmează să intre în producţie în 1970 şi va costa 8 mil $. Se apreciază că pînă în 1987 necesarul din acest produs va ajunge la 3 mil./an substanţă activă.
Noul îngrăşămînt prezintă un avantaj foarte mare, putînd fi fabricat într-o gamă variată de sorturi.
Ca materie primă se folosesc acid fosforic, amoniac şi soluţie de uree. Granularea produsului se realizează fie în ulei, fie în granulatorul obişnuit, tip TVA.

DOCUMENTARE • DOCUMENTARE • DOCUMENTARE

CHIMIE FIZICĂ, CINETICĂ, CATALIZĂ

Determinarea suprafeţelor specifice ale suspensiilor substanţelor neporoase cu o mare reactivitate prin metoda desorbţiei termice. Cercetarea modului de uscare şi de dozare a probelor de suspensii de $TiCl_3$ şi Na a dus la concluzia că respectarea regulilor generale de manipulare a substanţelor foarte reactive asigură prepararea corespunzătoare a probelor.

În decursul efectuării determinărilor de greutate specifică, concentraţiile însumate ale oxigenului şi apei în amestecul gaz de protecţie — material reactiv nu trebuie să depăşească $5 \cdot 10^{-4}$. În cazul unor suprafeţe specifice cu valori cuprinse între 0,3 şi 150 m^2/g, eroarea determinărilor efectuate pentru substanţe foarte reactive este similară cu cea pentru substanţe obişnuite. Se indică schema aparaturii de lucru şi desenele fiolelor speciale utilizate pentru determinări.

Vespalec, R., Chem. Prûmysl, 19(44), nr. 4, apr. 1969, p. 166–168.

Perfecţionarea metodei de determinare a efectelor termice în analiza termogravimetrică în intervalul de temperaturi cuprins între 180 şi 1600°C. A fost pusă la punct o nouă metodă de lucru care permite determinarea cantitativă a efectelor termice în limitele cuprinse între 180 şi 1600°C. Metoda se bazează pe utilizarea în analiza termogravimetrică a unei substanţe-etalon, cu caracteristici termice cunoscute, caracteristicile termice necunoscute ale substanţei cercetate fiind determinate cu ajutorul unei relaţii matematice, prin raportarea la cele ale substanţei-etalon. Se dă schema de principiu a instalaţiei folosite pentru determinări. Eroarea metodei este cuprinsă în limitele a $\pm$ 5%.

Kolodiajnîi, V. Z., Jemarkin, A. I. şi Kuciumov, A. M., J. Neorg. Him., 14, nr. 4, apr. 1969, p. 1 057–1 061.

Substanţe active pentru generatori optici cuantici (GOC) şi amplificatori optici cuantici (AOC) pe baza compuşilor fosforului. Caracteristicile principale ale substanţelor active pentru GOC (randament, spectru, prag de energie etc.) sînt determinate într-o măsură însemnată de procesele de transport şi disipare a energiei de excitare a centrilor luminiscenţi.

În lucrare se discută rezultatele cercetărilor efectuate asupra acizilor polifosforici, ca complecşi cu ionii unor metale, în scopul obţinerii de informaţii asupra rolului legăturii chimice în luminofori şi de obţinere de noi materiale pentru electronica cuantică. La studiul complecşilor cu ionii Ce, Eu, Tb, Sm, UO_2 se determină relaţiile între randamentul luminescenţei şi numărul grupelor — OH legate prin catene O—P—O cu ionii respectivi, frecvenţa de oscilaţie a valenţelor etc. În acizii polifosforici coactivaţi cu Eu sau Sm şi UO_2 se observă o sensibilizare efectivă a pămînturilor rare cu uranil.

Bujinski, I. M., Jabotinski, M. E., Javoronkov, N. M., Lebedev, V. G., Malişev, B. N., Rudniţki, I. P., Ţapkin, V. V. şi Ellert, G. V., Dokl. Akad. Nauk SSSR, 185, nr. 6, apr. 1969, . 1 306–1 308.

Căldura de dizolvare şi hidratare a sistemului acetaldehidă-apă. S-a determinat căldura de amestecare a acetaldehidei cu apa la 25°C şi un interval larg de fracţii molare. Înterpretarea datelor calorimetrice şi spectrofotometrice duce la concluzia că efectul termic are două componente: una exotermică, pentru hidratarea acetaldehidei, şi o a doua, parţial exotermică şi parţial endotermică, pentru dizolvarea acetaldehidei în apă. Căldura de amestecare la diluţie infinită este de 17,905 janli/mol.

Ragaini, V. şi Cavenaghi, C., Chim. Ind. (Milano), 51, nr. 4, apr. 1969, p. 361–369.

Cinetica reducerii Cr^{6+} de către ultrasunete . Cu ajutorul unui generator de ultrasunete de înaltă frecvenţă, tip Mullard E-7562, se urmăreşte (la putere ultrasonoră de ieşire 64,8 W) spectrofotometric reducerea unor soluţii de $K_2Cr_2O_7$ în concentraţii de la $0{,}2 \cdot 10^{-3}$m, la $0{,}08 \cdot 10^{-3}$ m, la *p*H între 2 şi 4. Reacţia de reducere este de ordinul zero, ordin care nu se schimbă ca concentraţia, iar viteza este independentă de concentraţia în ioni de bicromat, valoarea constantei cinetice crescînd cu scăderea *p*H-ului. Se propune un mecanism în care fenomenul primar este descompunerea moleculei de apă în radicali H şi OH prin descărcări electrice în vaporii de apă din cavităţi sau prin disociere termică datorită comprimării adiabatice a bulelor. Reducerea ionului bicromat are un caracter secundar.

Sharma, P. K. şi Prasad, B. Chim. Analyt. (Paris), 51, nr. 4, apr. 1969, p. 178–181.

Chemosorbţia amestecurilor de hidrogen-oxigen pe oxizi metalici şi cataliza formării apei. Reacţia de formare a apei prin chemosorbţie a fost studiată între 20 şi 450°C folosindu-se catalizatori de tip n (ZnO, Fe_2O_3), de tip p (Cr_2O_3, NiO) şi tipul Al_2O_3-MgO). Sub 150 — 200°C chimiosorbţia decurge cu viteză mare, iar activitatea catalitică creşte foarte mult peste aceste temperaturi. Datele cinetice şi de conductibilitate electrică atestă faptul că difuziunea apei la suprafeţe are un rol determinant atît în chemosorbţie, cît şi în cataliză.

Borgianni, C. Cramarossa, F. ş.a., Chim. Ind. (Milano), 51, nr. 4, apr. 1969, p. 361–369.

Procese elementare la reacţiile pe suprafeţe curate. În condiţii definite (efectuarea reacţiilor la presiuni de ordinul 10^{-10} Torr pe suprafeţe curate şi cu orientare cristalografică unitară) şi folosind pentru urmărirea desfăşurării procesului metoda difracţiei electronilor de joasă energie, se studiază unele procese elementare ale fenomenelor de cataliză heterogenă. Se discută reacţia de descompunere a etilenei pe suprafeţe (110) de nichel, oxidarea CO pe suprafeţe (110) de paladiu.

Ertl, G., Chem. Ingr.-Tech., 41, nr. 5–6, mart. 1969, p. 289–294.

Hidrogenarea omogenă. Se trec în revistă sistemele catalitice care activează hidrogenul molecular, în special, cele conţinînd metale de tranziţie în prezenţă de reducători sau cu complecşi individuali caracterizaţi. Se discută, de asemenea, problemele teoretice generale ale activării hidrogenului molecular şi mecanismul de hidrogenare a compuşilor organici. Se prezintă sistemele enzimatice care activează hidrogenul molecular.

Lucrarea are 282 referinţe bibliografice.

Volpin, M. E. şi Kolomnikov, I. S., Usp. Him., 38, nr. 4, apr. 1969, p. 561–587.

Structura catalizatorilor de nichel de schelet. Mecanismul formării cristalelor de Ni la distrugerea compuşilor intermetalici ai sistemului Ni-Al la atacul cu soluţii de hidroxid în condiţii controlate nu este complet elucidat. În lucrare se analizează, prin dispersie sub unghi mic, catalizatorii obţinuţi din aliaj Ni-Al 50:50 (amestec de faze şi compuşi intermetalici practic puri $NiAl_3$ şi Ni_2Al_3). Se dau curbele de difracţie pentru catalizatorii obţinuţi atît din amestec de faze, cît şi din fazele Ni_2Al_3 şi $NiAl_3$ pure la diferite temperaturi de atac cu soluţie de hidroxid (20—105°C) la 1,5, respectiv 2 ore.

Lidorenko, N. S., Kagan, A. S., Cijik, S. P., Ulianova, G. D. şi Siskina, A. V., Dokl. Akad. Nauk SSSR, Ser. Him., 185, nr. 5, apr. 1969, p. 1 104–1 106.

INGINERIE CHIMICĂ

Efectele interfaciale ale conductibilităţii căldurii într-un regim discontinuu. Rezultatele experimentale demonstrează că în condiţii discontinue ale conductibilităţii căldurii între o suprafaţă solidă şi un gaz, există o suprafaţă cu o grosime care corespunde de 4—5 ori drumul mediu parcurs de moleculele gazului, unde conductibilitatea termică trece gradat de la o valoare dictatată de reacţiile între peretele solid şi gaz la o valoare normală, continuă, distribuită uniform în tot volumul gazului.

Se discută aspectele teoretice ale zonei „saltului de temperatură".

Picot, J. J. C., Can. J. Chem. Eng., 47, nr. 1, febr. 1969,

Calculul transferului de căldură la evaporarea amestecurilor lichide binare. Plecînd de la date experimentale, se propun ecuaţii care permit calculul coeficientului de transfer de căldură în cazul evaporării amestecurilor lichide binare. Ca variabilă intervine diferenţa de concentraţie între fazele gazoase şi lichide. Verificarea a fost făcută pe un număr de 17 sisteme binare (de tip benzen-toluen, metiletilcetonă-toluen, acetonă-etanol, apă-glicol, apă-glicerină etc). în domeniul 1—10 bar, cu o abatere medie patratică de ± 8,6%. Ecuaţiile propuse — şi care presupun că diferenţa de temperatură necesară pentru transferul unui flux dat de căldură creşte linear cu diferenţa de concentraţie — conţine o constantă experimentală care trebuie determinată pentru fiecare amestec în parte.

Stephan, K. şi Körner, M., Chem. Ing.-Tech., **41**, nr. 7, apr. 1969, p. 406—418.

Separarea amestecurilor gazoase prin condensare parţială şi evaporarea componentului condensat în prezenţa gazului necondensabil. La separarea amestecurilor gazoase pe calea condensării parţiale şi a evaporării componentului condensat în prezenţa gazului necondensabil, luînd în consideraţie bilanţurile termice ale condensării şi evaporării, se constată că rolul hotărîtor asupra desfăşurării procesului îl au condiţiile de lucru la temperatura cea mai joasă. Randamentul componentului gazos necondensabil se determină cu ajutorul formulei:

$$\eta = 1 - \left(\frac{1 - K_2}{1 - K_1}\right)^2 \cdot \frac{dK_1/dT}{dK_2/dT}$$

Calculele teoretice sînt exemplificate pentru cazul separării unui amestec de metan şi hidrogen.

Vinš, L., Chem. Průmysl, **19(44)**, nr. 4, apr. 1969, p. 159—162.

Instabilităţi dinamice la reacţii heterogene gaz-solid. Piroliza simultană pe perete cald a vaporilor clorurilor de siliciu, bor sau titan şi a metanului la carburi cu exces de carbon duce la separări heterogene cu structuri lamelare microscopice. Secvenţa de straturi paralele cu suprafaţa substratului pune în evidenţă o desfăşurare oscilantă a pirolizei, cu perioade de ordinul secundelor. Procesul în stratul limită gazos este comparat cu comportarea dinamic instabilă a reactoarelor staţionare pentru reacţii chimice şi cuprinde fazele: pornirea separării, activare termică sau de alt tip a reactanţilor de către produşii de reacţie; separare accelerată şi sărăcire locală în reactanţi în stratul limită; încetinirea, respectiv oprirea separării — nu se mai formează intermediari activi; reîmbogăţirea în reactanţi, respectiv formarea din nou de concentraţii înalte în stratul limită; strat nou; ca treapta 2 ş.a.m.d.

Fitzer, E., Chem. Ing.-Techn. **41**, nr. 5—6, mart. 1969, p. 331—339.

Proiectarea vaselor de presiune cu pereţi multipli. Proiectarea vaselor cu pereţi multipli reprezintă în majoritatea cazurilor un procedeu complex, care se bazează pe premiza că materialul este alungit în mod elastic şi nu există nici un gradient de temperatură. Se descrie o metodă care utilizează matricile pentru a defini alungirile la fiecare suprafaţă intermediară care poate fi uşor adaptată la un calculator digital. Aceasta permite optimizarea proiectării, stabilirea numărului de pereţi şi grosimii fiecărui perete intermediar.

Sebbaghian, M. şi Nandan, D., Chem. Process Eng., **50**, nr. 5, mai 1969, p. 91—95.

COROZIUNE

Studiul electrochimic al soluţiilor de protecţie cu inhibitori pentru protecţie anticorosivă temporară. Inhibitorii de coroziune de tipul lubrifianţilor, utilizaţi pînă în prezent în mod curent pentru protecţia anticorosivă temporară a oţelurilor, sînt înlocuiţi din ce în ce mai frecvent cu soluţii apoase de inhibitori, conţinînd: oxalaţi de amoniu sau de sodiu, sau azotiţi de sodiu, eventual cu adaosuri de amidon sau glicerină. Oxalatul de sodiu acţionează ca inhibitor al reacţiilor catodice, în timp ce oxalatul de amoniu are rol de inhibitor dublu — atît catodic, cît şi anodic, fiind superior din acest punct de vedere celui de sodiu.
Se recomandă utilizarea unor soluţii de 2% oxalaţi, eventual cu adaosuri de 3% amidon şi 10% glicerină, şi a soluţiilor de 25% azotit de sodiu.

Kosarev, Ch. N. şi Radchev, Ch. D., Werkstoffe Korrosion, **20**, nr. 3, mart. 1969, p. 206—208.

CHIMIE ANORGANICĂ

Reactivitatea sulfurilor. Se discută comportarea chimică a sistemelor conţinînd diverse sulfuri metalice la topire, sinterizare şi precipitare simultană din soluţii. Formarea soluţiilor solide prin substituţie la temperaturi înalte depinde de relaţia diametrelor efective ale metalelor, calculabile din gradul de covalenţă al legăturii M—S; la raze ionice apropiate se formează uşor soluţii solide prin precipitare simultană, ca şi în cazul creşterii complexităţii sistemelor de sulfuri.
Se dau numeroase exemple de sisteme complexe de tip $M^IM^{III}S_2$, $M^I_2M^{III}_2S_4$, $M^{II}M^{III}_2S_4$ etc.
Lucrarea are 213 referinţe bibliografice.

Ciaus, I. S. şi Şeka, I. A., Usp. Him., **38**, nr. 5, mai 1969, p. 797—821.

Obţinerea şi proprietăţile mordenitului. Mordenitul sintetic, cu formula $Na_2O.Al_2O_3.10SiO_2.6{,}7H_2O$, face parte din grupa zeoliţilor cu conţinut maxim de silice în scheletul cristalin. Sinteza mordenitului s-a efectuat prin amestecarea, în proporţii corespunzătoare, a componenţilor iniţiali (SiO_2 ca gel de silice, silice amorfă, diatomit ş.a.; Al_2O_3 — ca hidroxid de aluminiu, aluminat de sodiu; Na_2O ca NaOH), urmată de cristalizarea leşiilor obţinute, timp de 1—30 de zile, la temperaturi de 75—300°C. S-a constatat că pe măsura creşterii concentraţiei reactivilor, se măreşte timpul necesar pentru cristalizare. Zeoliţii sintetici de tip mordenit au o puritate ridicată şi o suprafaţă specifică bine dezvoltată, putînd fi utilizaţi ca schimbători de ioni.

Wilkosz, J., Przem. Chem., **48**, nr. 4, apr. 1969, p. 229—232.

Precipitatele formate prin acidularea soluţiilor de molibdat. Prin acidularea soluţiilor de molibdaţi alcalini se precipită polimolibdaţi alcalini cu un conţinut foarte scăzut de alcalii, avînd o structură asemănătoare cu cea a acizilor molibdici sau a acizilor molibdici hidrataţi. Compuşii sintetizaţi corespund următoarelor formule:

$0{,}075-0{,}085(NH_4)_2O \cdot MoO_3 \cdot (0{,}32-0{,}42)H_2O$;
$0{,}074\ Na_2O \cdot MoO_3 \cdot 0{,}54\ H_2O$;
$0{,}058-0{,}060\ K_2O \cdot MoO_3 \cdot (0{,}54-0{,}65)\ H_2O$.

Toţi compuşii de tipul arătat prezintă o structură cristalină similară, de tip *bcc*.
Au fost stabilite condiţiile de obţinere şi s-au studiat termogramele şi spectrogramele în raze X ale compuşilor sintetizaţi.

Peters, H., Till, L. şi Radeke, K. H., Z. Anorg. Allg. Chem., 365, nr. 1—2, febr. 1969, p. 14—21.

INDUSTRIE ANORGANICĂ

Presiunea utilizată la instalaţiile de amoniac de mare capacitate. În cazul liniilor de fabricare a amoniacului cu o capacitate de 1 000—1 500 t/zi, creşterea diametrelor coloanelor de sinteză şi utilizarea compresoarelor centrifugale au limitat presiunea de lucru la 150—160 atm. Se studiază trei scheme tehnologice diferite sub aspectul vehicularii gazului de sinteză şi a reciclului, precum şi două alternative de presiune: joasă (150—230 atm) şi înaltă (230—350 atm) şi implicaţiile lor asupra valorii investiţiilor şi a principalilor indici tehnico-economici.

Quartulli, O. J., Fleming, J. B. şi Finneran, J. A., Nitrogen, nr. 58, mart./apr. 1969, p. 25—34.

Îndepărtarea acidului cianhidric din gazul de cocserie cu polisulfura de sodiu. Procedeul pus la punct într-o instalaţie pilot din Cehoslovacia permite purificarea gazului de cocserie de acid cianhidric cu ajutorul polisulfurii de sodiu, cu recuperarea simultană a tiocianatului de sodiu şi reducerea impurităţilor aferente ($Na_2S_2O_3$ şi Na_2SO_4) în soluţiile de spălare. Se prezintă schemele tehnologice şi principalele consumuri.

* * * Nitrogen, nr. 58, mart. — apr. 1969, p. 35—36.

Cercetări asupra valorificării lantanidelor din apatită de Kola. În vederea valorificării lantanidelor din soluţiile rezultate din atacul apatitei de Kola cu acid azotic s-au utilizat soluţiile obţinute din procesul industrial

de fabricare a fosfatului dicalcic, de compoziția: 20,1% P_2O_5, 3,6% HNO_3; 8,7% CaO; 0,4% F; 0,4% Ln_2O_3. Din soluțiile arătate, prin precipitare cu soluții 20% NH_3, la temperaturi de 70—90°C, s-au obținut precipitate colective de pămînturi rare.
S-au stabilit condițiile optime de precipitare și modul de eliminare avansată a CaO inclus în precipitatul colectiv. Pe baza cercetărilor efectuate a fost stabilită, la scară de laborator, o tehnologie care permite valorificarea lantanidelor asigurînd obținerea unor randamente de circa 90% la faza de precipitare.

Baran, K., Kijkowska, R. și Sarnowski, M., Prezemysl Chem., **48**, nr. 3, mart. 1969, p. 143—146.

METALE NEFEROASE ȘI RARE

O jumătate de secol de progres în metalurgia extractivă a nichelului. Se face o descriere consecutivă a diferitelor scheme tehnologice care au fost utilizate în metalurgia extractivă a nichelului începînd cu anul 1918 pînă în 1968. Pentru fiecare procedeu se prezintă performanțele și principalele firme producătoare.

Reuzoni, L. S., Can. J. Chem. Eng., **47**, nr. 1, febr. 1969, p. 3—11.

Unele tendințe de intensificare a proceselor de uscare în metalurgia neferoasă. Pe linia intensificării proceselor de uscare a diferitelor materiale folosite în metalurgia neferoasă, s-au studiat posibilitățile de îmbunătățire a uscătoarelor-tambur. Se recomandă: folosirea unor buncăre de alimentare cu înclinația pereților laterali de 65—75°; căptușirea cu oțel inoxidabil; ameliorarea transportului materialelor umede prin diluarea acestora cu material uscat în prealabil, ș.a. Introducerea în experimentarea industrială a uscătoarelor-tubulare verticale, a dat rezultate bune, noul tip de uscător avînd o productivitate pînă la 80 t/h, pentru materiale cu umiditate inițială de 5—7% și finală de 0,1%.
Se dau schemele instalațiilor de uscare descrise.

Lurie, L. M. și Bihovski, I. A., Țvetn. Metalli, **42**, nr. 3, mart. 1969, p. 39—42.

Dezvoltarea și perspectivele procedeelor de clorurare în metalurgia neferoasă. În decursul ultimilor decenii s-a extins utilizarea procedeelor de clorurare în metalurgia neferoasă extractivă, acestea fiind aplicate pentru valorificarea unei serii de metale din minereuri, concentrate, subproduse și deșeuri. Drept agenți de clorurare se folosesc: Cl_2, $COCl_2$, CCl_4, S_2Cl_2, NaCl, $CaCl_2$ ș.a. Principalele variante tehnologice ale procedeelor de clorurare cuprind: hidroclorurarea; clorurarea în săruri topite; prăjirea clorurant-volatilizantă. Se prezintă o serie de exemple de aplicare ale variantelor arătate și se dau schemele utilajelor folosite în acest scop.

Stronczak, W., Hierzyk, R. și Jakubowski, Z., Rudy Metale Nieżelazne, **14**, nr. 3, mart. 1969, p. 170—174.

Studiul procesului de sinterizare a bauxitelor în cuptor rotativ. S-a cercetat cu ajutorul izotopului radioactiv Na-24 procesul industrial de sinterizare a șarjelor de bauxită-calcar-sodă, într-un cuptor rotativ, în vederea stabilirii regimului optim de lucru. S-a stabilit că se obțin sintere care dau la leșiere un grad ridicat de extracție prin mărirea duratei de trecere a sinterului în zona corespunzătoare temperaturii de reacție. Pe baza calculului cineticii reacțiilor de sinterizare s-au stabilit relațiile matematice care descriu desfășurarea optimă a procesului de sinterizare în funcție de compoziția inițială a șarjei. Se dau indicații cu privire la modificările ce se pot face în cazul rezidirii cuptoarelor tubulare de sinterizare.

Brafman, K. și Biak, M., Țvetn. Metalli, **42**, nr. 3, mart. 1969, p. 60—66.

Utilizarea analizei de activare nedistructive pentru determinarea randamentului de curent la electroliza aluminiului. A fost pusă la punct o metodă de determinare a randamentului de curent în procesul industrial de electroliză a aluminiului, bazată pe introducerea în metalul catodic a unui aliaj de Al-Ag, urmată de analiză prin activare a probelor de metal catodic, luate periodic din celule. În urma activării probelor, argintul conținut în metal se transformă în izotopul Ag-110, cu durata de înjumătățire de 270 de zile. Folosirea drept indicator al argintului este justificată prin faptul că maximum de energie al izotopului Ag-110 diferă sensibil de maximele tuturor impurităților prezente în aluminiu catodic. Aplicarea metodei propuse permite determinarea randamentului de curent cu o eroare de $\pm$ 6%.

Brafman, M., Cichomska, K., Kozminska, D. și Botor, J., Rudy Metale Nieżelazne, **14**, nr. 3, mart. 1963, p. 142—148.

SUBSTANȚE PURE • SEMICONDUCTOARE

O trecere în revistă a procedeelor de obținere a oxidului de aluminiu de puritate ridicată. Oxidul de aluminiu de puritate ridicată (conținut maxim de impurități 0,1%) se utilizează pentru producerea aparaturii speciale de laborator, în electrotehnică, electronică și alte domenii ale științei moderne. Printre procedeele de obținere a Al_2O_3 de puritate arătată se numără: sinteza directă din aluminiu și oxigen; oxidarea electrolitică a aluminiului metalic; arderea compușilor aluminiului în curent de oxigen; hidroliza compușilor aluminiului; reacția dintre aluminiu și apă; descompunerea termică a compușilor aluminiului. Se ilustrează procedeele de mai sus prin exemple de tehnologii elaborate în ultimul timp. Controlul analitic al purității oxidului de aluminiu obținut prin oricare din procedeele enumerate se efectuează prin analiză spectrală și cu ajutorul fotometriei în flacără.

Kulik, J. și Pukas, T., Przemhysl Chem., **48**, nr. 3, mart. 1969, p. 126—130.

Obținerea și unele caracteristici fizice ale modificării monoclinice a seleniului. Prin dizolvarea seleniului amorf în sulfură de carbon, urmată de cristalizare lentă la temperatura de 15°C, s-au obținut cristale de seleniu în forma α și β. Aceste monocristale monoclinice, cu dimensiunile de 3 × 3 × 2 mm, au o rezistență specifică de circa 10^9 Ω cm și o concentrație a purtătorilor de sarcini de 10^{12} cm^{-3}. Lățimea zonei interzise este de 2,4 eV. Monocristalele de seleniu monoclinic, ca și seleniul amorf, nu au un punct de transformare precis în forma hexagonală, transformarea cristalină variind în funcție de temperatură și durată. Independent de regimul de încălzire, monocristalele de seleniu monoclinic se transformă întotdeauna în modificarea hexagonală.

Asadov, I. G. și Bakirov, M. I., Neorgan. Materiali, **5**, nr. 3, mart. 1969, p. 459—462.

Studiul solubilității fosforului și arseniului în aliajele de siliciu-germaniu. S-au determinat concentrațiile limită ale purtătorilor de sarcini electrice în aliajele de siliciu-germaniu cu un conținut de 5—100% atomice germaniu în funcție de compoziția acestora și de temperaturile de lucru folosite în procesul de dizolvare a fosforului și arseniului. S-a constatat existența unei variații a concentrației electronilor în interiorul domeniului soluțiilor solide în funcție de temperatură, fenomen care poate fi explicat prin formarea unor complexe intracristaline din doi și mai mulți atomi. S-a stabilit că minimum de solubilitate a fosforului și arseniului în aliajele Si-Ge care apare la un conținut de 85% atomice germaniu, poate fi explicat prin particularitățile structurii energetice ale zonei de conductibilitate a aliajelor cercetate.

Dudkin, L. D. și Erofeev, R. S., Neorgan. Materiali, **5**, nr. 3, mart. 1969, p. 502—505.

CHIMIE ORGANICĂ

Reacții radicalice de adiție și telomerizare a dienelor conjugate. Se descriu reacțiile de adiție radicalică și de telomerizare a dienelor conjugate cu derivați alifatici halogenați, mercaptani, clor și acid bromhidric, în prezență de inițiatori radicalici uzuali sau de sisteme oxido-reducătoare pe bază de săruri ale metalelor cu valență variabilă. Se discută mecanismele și cinetica reacțiilor, precum și izomeria de structură și spațială a produșilor de reacție. De asemenea se descriu reacțiile unor analogi ai dienelor conjugate.
Lucrarea are 86 de referințe bibliografice.

Afanasiev, I. B. și Samohvalov, G. I., Usp. Him., **38**, nr. 4, apr. 1969, p. 687—709.

Metode de sinteză a furanilor β-substituiți. Derivații furanului (furfurolul, silvanul etc.) devenind în ultima vreme produși industriali, se discută chimia compușilor furanici β-substituiți.
În articol se prezintă metodele de sinteză a compușilor furanic-tri- și tetrasubstituiți (plecînd de la compuși alifatici β-dii

carbonilici, de la 1,4-dicetone şi 1,4-cetoalcooli saturaţi şi nesaturaţi, de la furani α-monosubstituiţi prin reacţii succesive dien şi retrodien sau prin reacţii de substituţie etc.), metodele de sinteză ale compuşilor mono-β-substituiţi (izolarea din produşi naturali, ciclizarea compuşilor alifatici, desubstituirea furanilor polisubstituiţi, sinteze pe bază de acizi 2- sau 5-furancarboxilici), metodele de obţinere ale furanilor 2,4-, respectiv 2,3-disubstituiţi, cu acelaşi caracter general ca cele enumerate.
Lucrarea are 202 de referinţe bibliografice.

Krasnoslobodskaia, L. D. şi Goedfarh, I. L., Usp. Him., **38**, nr. 5, mai 1968, p. 854–891.

INDUSTRIE ORGANICĂ

Ureea. Se face o descriere a procedeelor Stamicarbon, Mitsui Toatsu, CPI-Allied, Pechiney, Chemico, Montecatini, Snam-Progetti, cu indicarea valorii investiţiilor şi costurilor de producţie pentru fiecare caz în parte.

Payne, A. J. şi Canner, J. A., Chem. Process. Eng., **50**, nr. 5, mai 1969, p. 81–88.

Dehidrogenarea oxidativă a etilbenzenului la stiren. S-a studiat dehidrogenarea oxidativă a etilbenzenului la stiren folosindu-se catalizatori pe bază de Bi–Mo şi Co–Mo, ultima grupă fiind mai activă şi selectivă. S-au obţinut conversii de la 23% la 45% şi selectivităţi a stirenului de la 80% la 87%.

Russo, G. şi Maselli, S. Chem. Ind. (Milano), **51**, nr. 4, apr. 1969, p. 343–350.

Influenţa adaosurilor de gaz metan şi ţiţei asupra procedeelor electrochimice şi electrotermice. Se analizează influenţa pe care o are dezvoltarea producţiei de energie electrică asupra diferitelor variante de procedee de fabricare a acetilenei, clorurii de vinil, acrilonitrilului, aldehidei acetice şi butadienei, comparativ cu fabricarea produselor bazate pe procedee electrochimice (hidrogen, fosfor, aluminiu, apă oxigenată etc.), luîndu-se în considerare utilizarea gazului metan şi ţiţeiului ca materii prime pentru industria chimică şi combustibili pentru centrale electrice.
Pe baza datelor tehnice şi economice se trag concluzii pentru tendinţele de dezvoltare a industriei chimice în R.D.G.

Schirmer, W., Chem. Tech. (Berlin), **21**, nr. 4, apr. 1969, p. 193–200.

Studiu asupra tabletării în industria de medicamente. Experimentarea diferitelor pulberi de celuloză la fabricarea tabletelor, cît şi stabilirea criteriilor pentru determinarea caracteristicilor tabletelor (în special a rezistenţei radiale) fac obiectul cercetărilor expuse de autori în prezenta lucrare. Rezultatele sînt analizate faţă de anumite probe de referinţă şi presiunile folosite la tabletare.

Maly, J., Chalabala, M. şi Heliova, M., Pharm. Ind., **31**, nr. 4, apr. 1969, p. 236–240.

SUBSTANŢE FITOFARMACEUTICE

Antidăunători, o competiţie deschisă pentru produse noi şi mai bune. Sînt indicate principalele produse (insecticide, ierbicide, fungicide, nematocide etc.) fabricate în ultima perioadă, împreună cu numele firmei producătoare, patentul de bază, formula chimică şi proprietăţi, forma de aplicare, toxicitatea şi principalele domenii de utilizare. Se prezintă, de asemenea, consideraţii privind cheltuielile de cercetare în domeniul antidăunătorilor, şansele şi condiţiile pentru ca o cercetare de laborator să poată fi aplicată pe scară industrială.

* * * Chem. Week, **104**, nr. 17, 26 apr. 1969, p. 38–68.

CHIMIE ANALITICĂ

Determinarea urmelor de elemente în dizolvanţi organici. Se elaborează o metodă chimico-spectrografică pentru determinarea urmelor de elemente în dizolvanţi organici. La substanţe de tipul dioxanului sau izopropanolului se procedează în prealabil la o concentrare prin evaporare în condiţii controlate. Hidrocarburile (toluen, *m*-xilen) sînt supuse extracţiei cu HCl 6n în care se determină ulterior elementele. Metoda permite determinarea elementelor Ag, Al, Bi, Ca, Co, Cr, Cu, Fe, Ga, Mg, Mn, Ni, Pb, Ti şi Zn în cantităţi de 10^{-9}–10^{-6}%.

Kuzmin, N. M., Harkina, L. S. şi Kuzovlev, I. A., J. Analit. Him., **24**, nr. 4, apr. 1969, p. 589–593.

Determinarea apei prin cromatografie de gaze. Folosirea drept umplutură a materialului Porapak-R, 80–100 mesh, într-o coloană de 180 cm, la 140°C, cu gaz purtător H_2 (45 cm³/min) permite dozarea directă a apei în amestecuri (exemple: aer-CO_2, dietileter-acid formic-acid acetic). Calculul cromatogramei se face după înălţimea picului şi a dat la analiză din fază lichidă ca şi la cea din fază gazoasă o relaţie lineară între înălţimea picului şi concentraţia apei. Limitele metodei sînt pentru fază lichidă $1 \cdot 10^{-5}$ mg apă, corespunzînd la 1 vol. p.p.m. (probă 10 μl) şi pentru fază gazoasă $1 \cdot 10^{-4}$ mg apă (145 vol. p.p.m., probă 1 cm³).
Erorile sînt pînă la 8% în domeniul concentraţiilor înalte (cîteva sute p.p.m.) şi 20% în cel al concentraţiilor joase (cîteva p.p.m.).

Neumann, G. M., Z. Anal. Chem., **244**, nr. 5, mart. 1969, p. 302–305.

Determinarea prin cromatografia de gaze a compoziţiei catalizatului de la dehidrogenarea oxidativă a butenelor. Problema analizei catalizatului rezultat la dehidrogenarea oxidativă a butenelor este complicată prin compoziţia catalizatului (care conţine şi numeroşi compuşi cu oxigen-cetone, aldehide, alcooli, acizi, eteri) şi prin intervalul mare (−252,8 ... > + 100°C) de fierbere al componenţilor sistemului bifazic rezultat.
Se descrie o metodă cromatografică permiţînd analiza catalizatului, începînd cu gazele (O_2, N_2, CO, CO_2), fracţia C_1 – C_4 hidrocarbonată şi, ulterior, compuşii oxigenaţi.
Se dă un exemplu de calcul al compoziţiei catalizatului pe baza rezultatelor analizelor fracţiunilor componente. Se determină volumele de retenţie pentru 39 compuşi prezenţi în catalizat.

Alexeev, K. V., Nikonova, V. I. şi Solomatina L. S.; J. Analit. Him., **24**, nr. 4, apr. 1969, p. 620–625.

Utilizarea eriocromocianinei R şi a hematoxilinei (oxidate) ca reactivi cromogeni pentru dozarea fotometrică a vanadiului tetravalent. Vanadiul tetravalent formează chelaţi violeţi (λ_{max} = 550 m μ) de compoziţie 1:1 cu eriocromocianina R (derivatul sodic al acidului sulfohidroxidimetilfuxondicarboxilic), la *p*H = 4,2 şi cu hematoxilina (benz-(b)indeno-1,2-*d*-piran-3,4, 6a, 9, 10 (6H)-pentol, 7, 11*b*-dihidro) oxidată cu H_2O_2, la *p*H = 4,0. Se determină domeniul de stabilitate a *p*H-ului, domeniul de valabilitate a legii lui Beer, domeniul optimal Ringbom, eroarea relativă, constanta de stabilitate condiţională. Sensibilităţile Sandell sînt de 0,06 γ/cm², respectiv 0,018 γ/cm². Metoda nu este influenţată de anionii sulfat, azotat, acetat etc.; cationii din grupele IV, V şi VI perturbă la orice concentraţie.

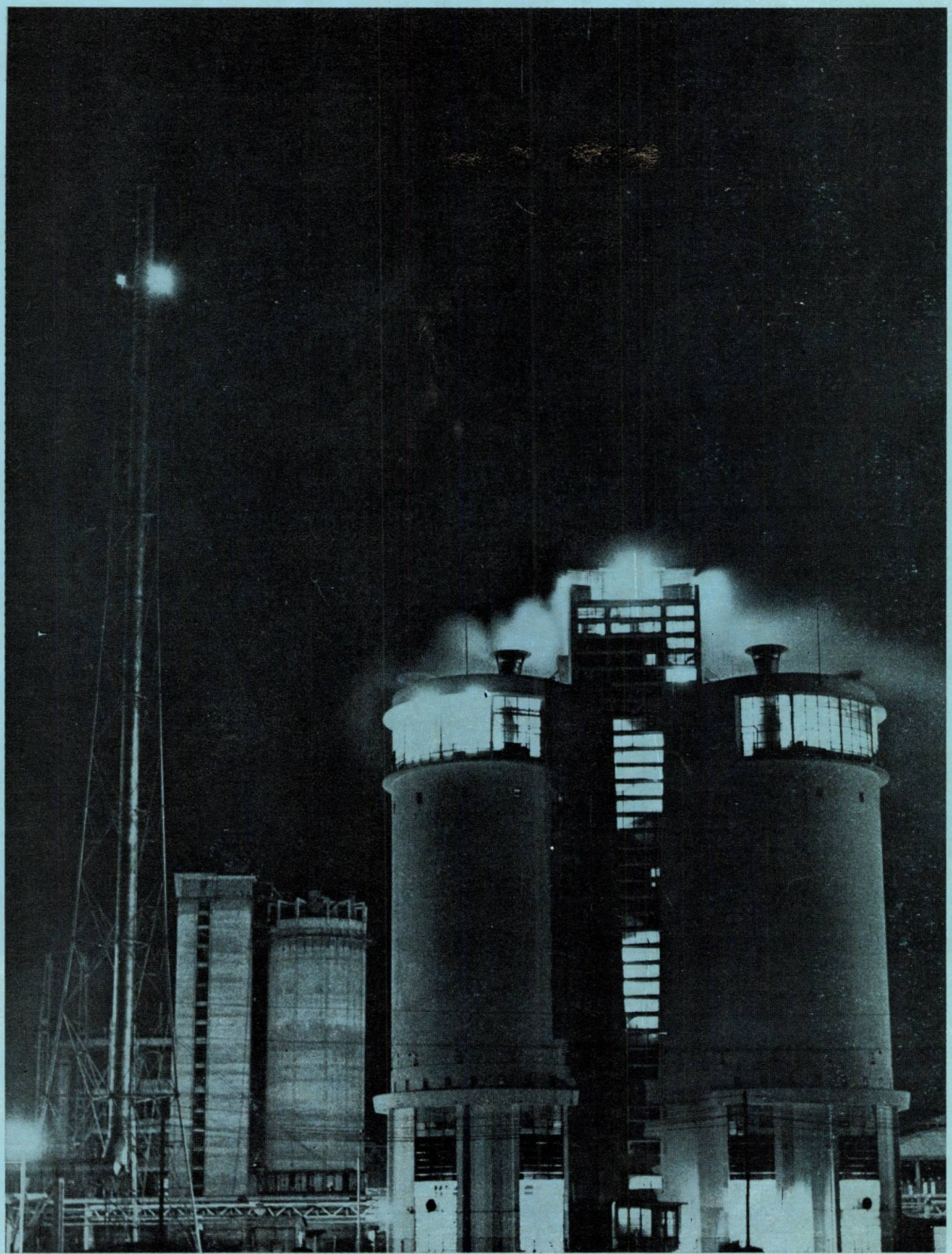
Prakash, O., Awasthi, J. N., şi Mushran, S. P., Chim. Anal. (Paris), **51**, nr. 3, mart. 1969, p. 125–130.

REVISTA DE CHIMIE, organ al Ministerului Industriei Chimice şi al Consiliului Naţional al Inginerilor şi Tehnicienilor din Republica Socialistă România (C.N.I.T.). Revista este editată de Centrul de documentare al industriei chimice şi petroliere. Redacţia: Bucureşti, Bd. N. Bălcescu nr. 16, Sectorul I, telefon 16.78.78. Abonamentele pentru biblioteci, cabinetele tehnice, individuale se pot achita în numerar sau în contul nostru de virament: Centrul de documentare al industriei chimice şi petroliere, telefon 14.72.10/184, Bd. N. Bălcescu nr. 16, cont 640.301.13, Banca Naţională a Republicii Socialiste România Filiala Sector I, Bucureşti. Tarif pentru întreprinderi: lei 160 anual. Tarif pentru abonamentele individuale: lei 30 anual. Preţul unui exemplar: lei 8.

Taxele poştale plătite în numerar conform aprobării D.G.P. nr. 10/50/1968
Tiparul executat la Întreprinderea poligrafică « ARTA GRAFICĂ », Calea Şerban Vodă nr. 133–135, Bucureşti

Index 43404

COMBINATUL DE INGRĂȘĂMINTE CU AZOT

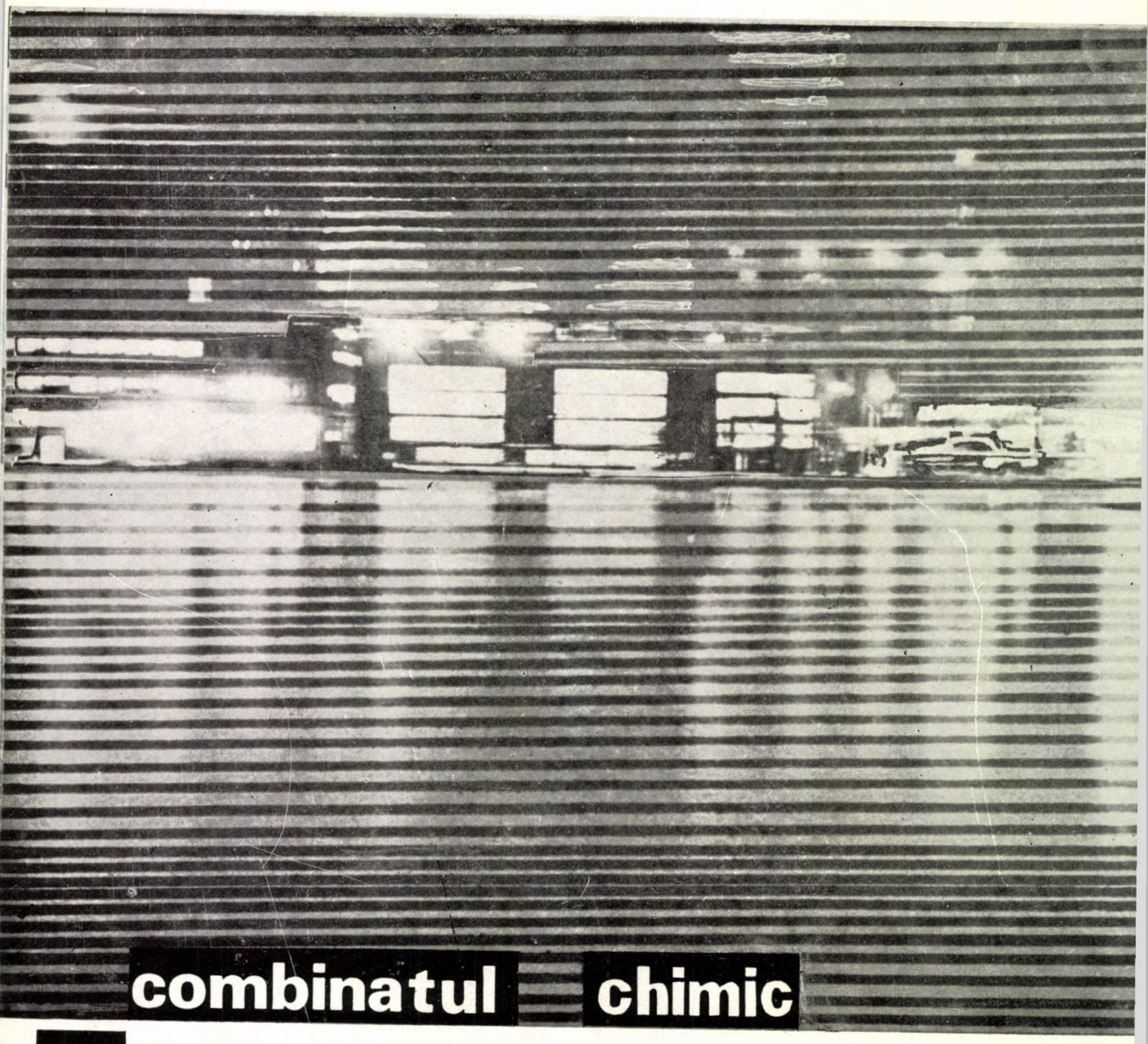


AZOCHIM

PIATRA NEAMȚ

PRODUCE:

AMONIAC COMPRIMAT ● AZOTAT DE AMONIU GRANULAT
UREE TEHNICĂ ● OXIGEN TEHNIC ● AZOT DE PURITATE 99,998%



combinatul chimic Tîrnăveni

PRODUSE CHIMICE :

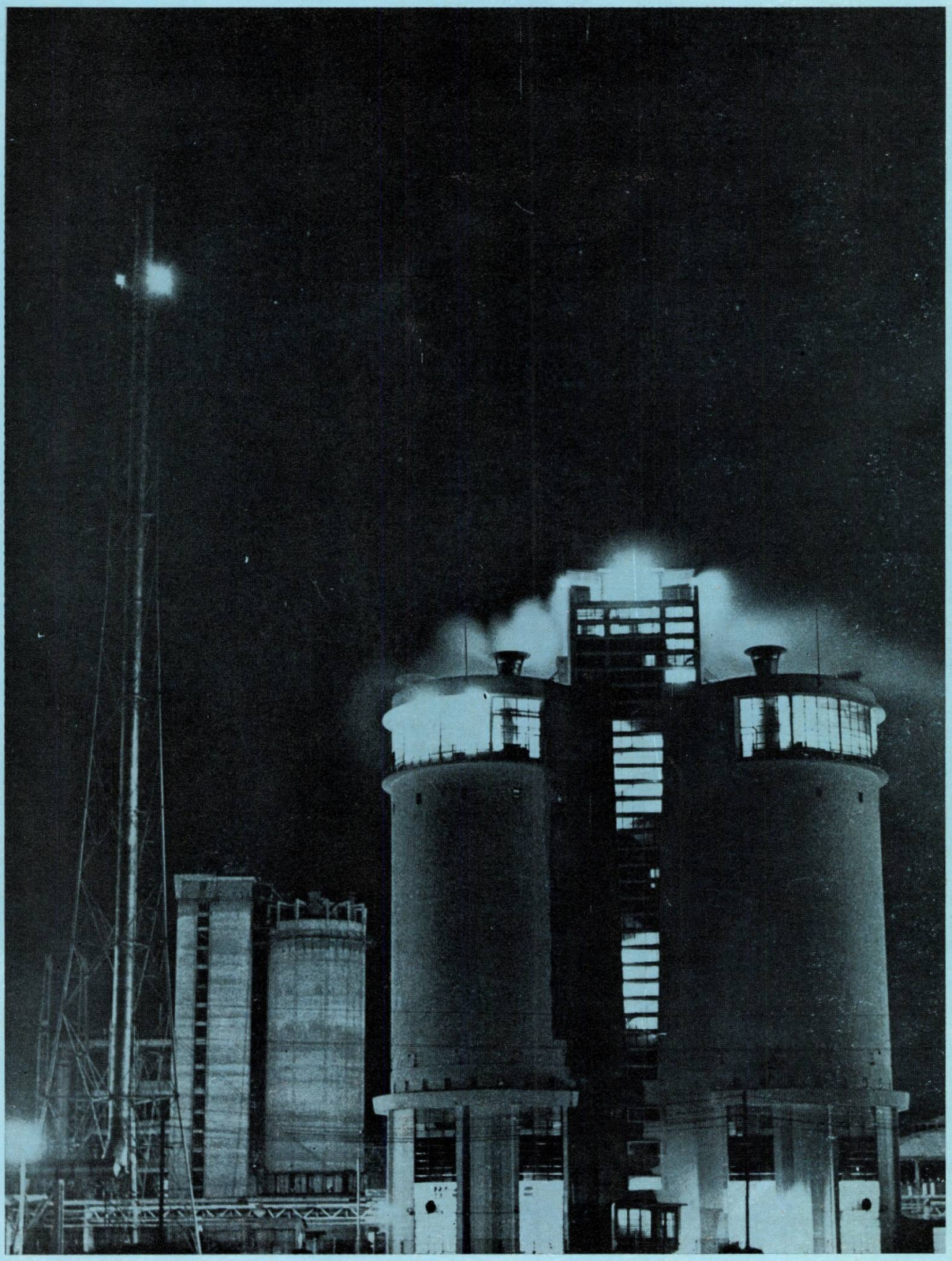
Carbură de calciu (carbid) • Bicromat de sodiu • Sulfat de aluminiu • Oxid de zinc cal. I şi II • Acid sulfuric tip D • Sodă caustică soluţie • Policlorură de vinil tip E • Acid clorhidric • Hipoclorit de sodiu • Clorură de calciu calcinată • Sulfat de sodiu anhidru • Oxigen comprimat • Azot comprimat • Alaun de amoniu • Sulfoaluminat de calciu • Sulfat de sodiu farmaceutic

PRODUSE CERAMICE

Plăci de faianţă: albe şi colorate
Gresie ceramică antiacidă
Inele Raschig
Plăci pentru pardoseală gri şi roşii
Cărămizi antiacide
Articole speciale

COMBINATUL DE INGRĂȘĂMINTE CU AZOT

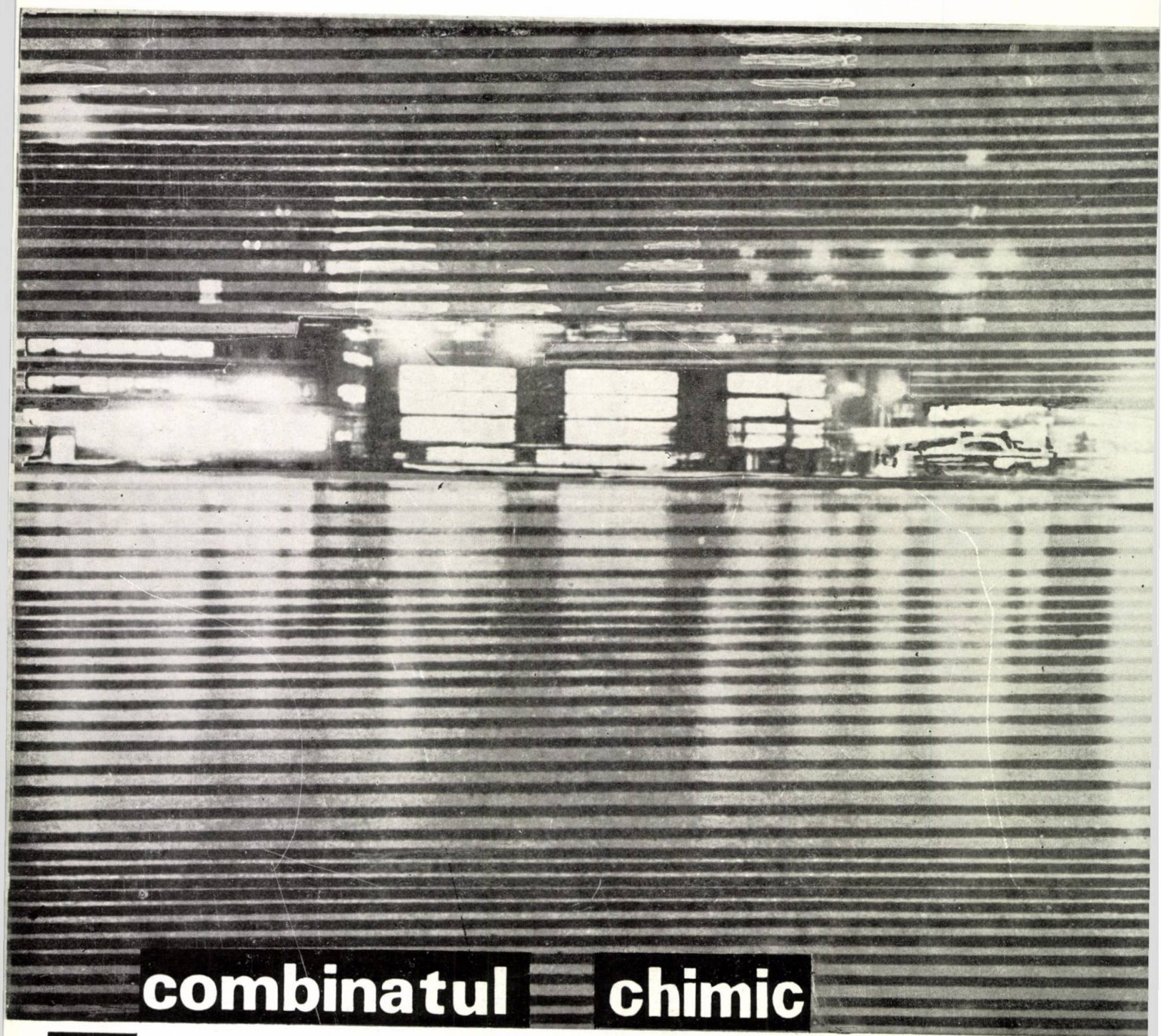
AZOCHIM



PIATRA NEAMȚ

PRODUCE:

AMONIAC COMPRIMAT ● AZOTAT DE AMONIU GRANULAT
UREE TEHNICĂ ● OXIGEN TEHNIC ● AZOT DE PURITATE 99,998%



combinatul chimic Tîrnăveni

PRODUSE CHIMICE :

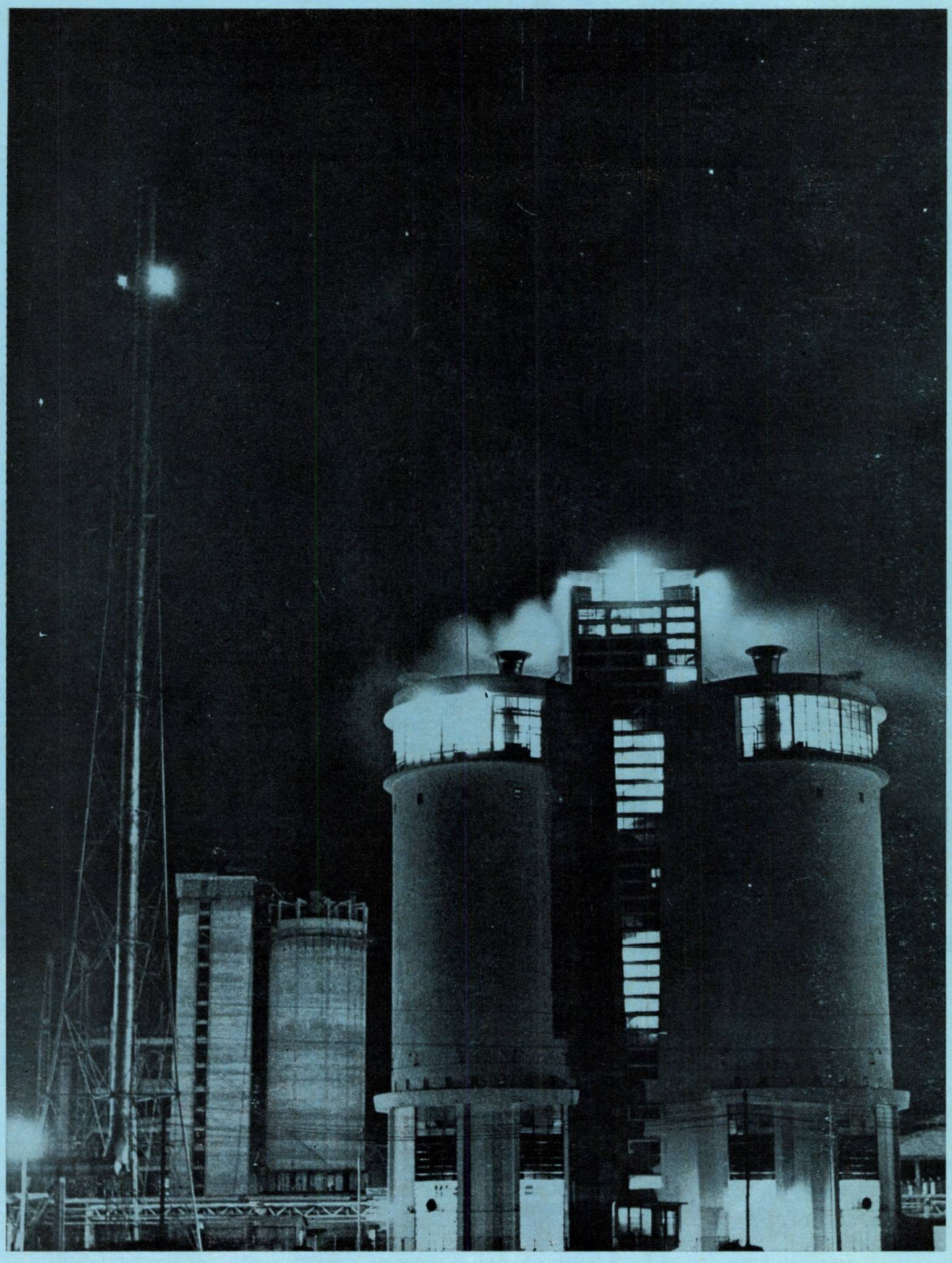
Carbură de calciu (carbid) • Bicromat de sodiu • Sulfat de aluminiu • Oxid de zinc cal. I și II • Acid sulfuric tip D • Sodă caustică soluție • Policlorură de vinil tip E • Acid clorhidric • Hipoclorit de sodiu • Clorură de calciu calcinată • Sulfat de sodiu anhidru • Oxigen comprimat • Azot comprimat • Alaun de amoniu • Sulfoaluminat de calciu • Sulfat de sodiu farmaceutic

PRODUSE CERAMICE

Plăci de faianță: albe și colorate
Gresie ceramică antiacidă
Inele Raschig

Plăci pentru pardoseală gri și roșii
Cărămizi antiacide
Articole speciale

COMBINATUL DE INGRĂȘĂMINTE CU AZOT

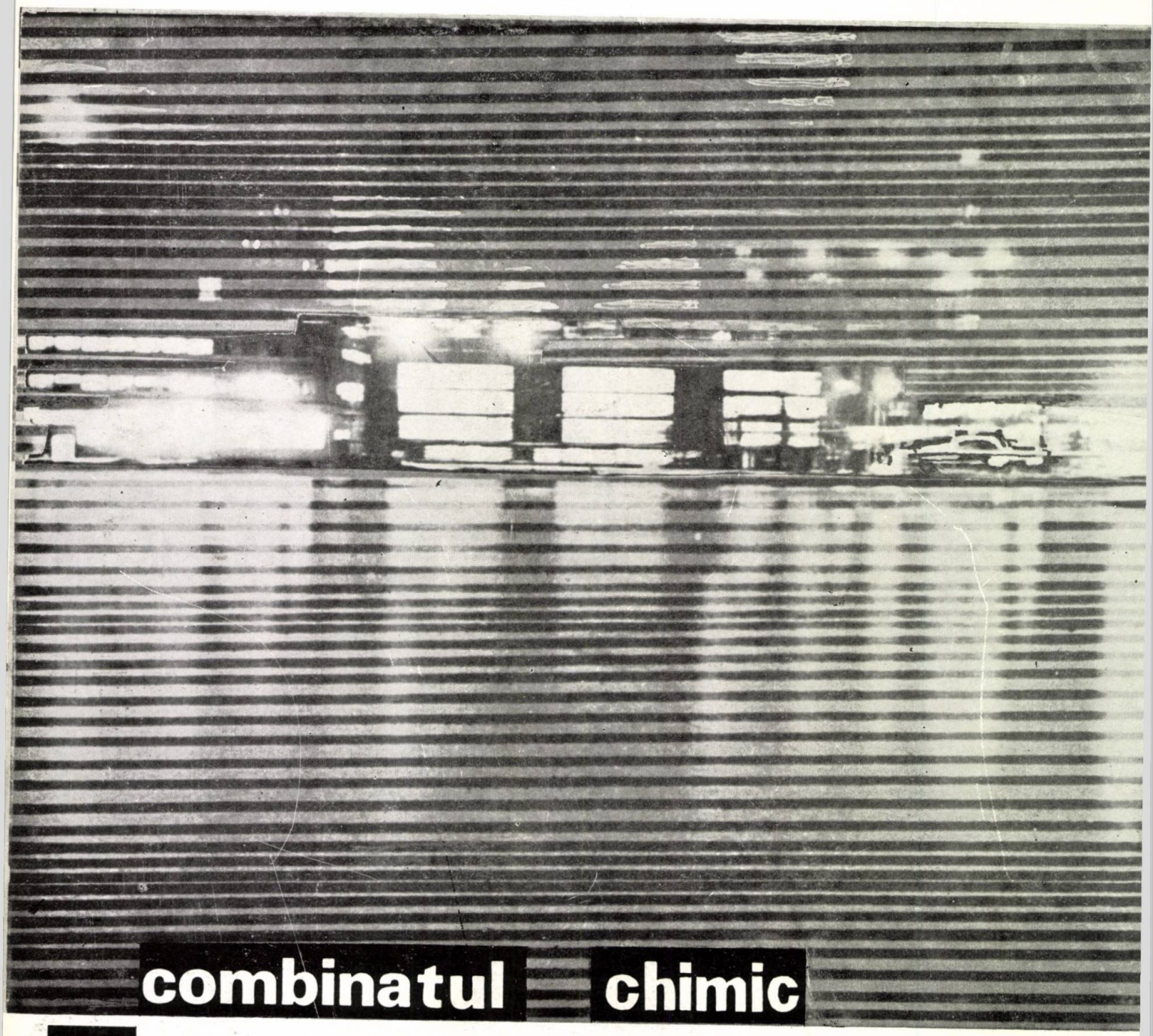


AZOCHIM

PIATRA NEAMȚ

PRODUCE:

AMONIAC COMPRIMAT ● AZOTAT DE AMONIU GRANULAT
UREE TEHNICĂ ● OXIGEN TEHNIC ● AZOT DE PURITATE 99,998%



combinatul chimic Tîrnăveni

PRODUSE CHIMICE :

Carbură de calciu (carbid) • Bicromat de sodiu • Sulfat de aluminiu • Oxid de zinc cal. I și II • Acid sulfuric tip D • Sodă caustică soluție • Policlorură de vinil tip E • Acid clorhidric • Hipoclorit de sodiu • Clorură de calciu calcinată • Sulfat de sodiu anhidru • Oxigen comprimat • Azot comprimat • Alaun de amoniu • Sulfoaluminat de calciu • Sulfat de sodiu farmaceutic

PRODUSE CERAMICE

Plăci de faianță: albe și colorate
Gresie ceramică antiacidă
Inele Raschig

Plăci pentru pardoseală gri și roșii
Cărămizi antiacide
Articole speciale

RHÔNE — POULENC

roduce peste 3000 de produse chimice inte-esînd cele mai variate sectoare ale industriei Ele pot fi clasificate astfel:

- Produse chimice organice și minerale pentru industrie
- Produse organice intermediare
- Materii prime pentru industria farmaceutică
- Hidrocarburi aromatice de sinteză
- Produse pentru protecția culturilor
- Siliconi *Rhodorsil*
- Acetat de celuloză *Rhodoid*
- Rășini vinilice — *Rhodopas* — *Rhodoviol* — *Rhovinal*, rășini poliamidice, rășini poliuretanice Scurane

Laboratoarele de cercetări și aplicații, precum și serviciile comerciale ale firmei *RHÔNE POULENC* stau la dispoziția dvs. pentru a vă ajuta să alegeți și să aplicați soluția cea mai potrivită.

ISCE CHIMIMPORT
București—România
Bd. Republicii 10
Tel. 16.06.36

vă va trimite toate cererile de documentație sau mostre, pe care veți binevoi a i le adresa.

RHÔNE-POULENC
PARIS / FRANCE

PUBLICOM

TECHNOEXPORT

REPUBLICA SOCIALISTĂ CEHOSLOVACIA

EXPORTĂ

UTILAJE PENTRU FABRICAREA ÎNGRĂȘĂMINTELOR ARTIFICIALE

CONFORM TEHNICII CELEI MAI NOI

Fabricarea, livrarea și montajul uzinelor complete pentru producția îngrășămintelor artificiale de toate tipurile este una din părțile cele mai importante ale programului de fabricație al întreprinderii ZVÚ din Hradec Králové. La cerere ZVÚ Hradec Králové produce și Technoexport exportă instalații pentru fabricarea îngrășămintelor azotoase, fosfatice și complexe. La îngrășămintele azotoase este în primul rînd vorba de fabricarea produsului intermediar de bază, adică amoniac. Întreprinderea poate livra instalații pentru fabricarea amoniacului din gaz de cocserie, precum și instalații pentru fabricarea gazului de sinteză prin oxidarea parțială a gazului natural. În colaborare parțială cu parteneri din străinătate livrează utilaje pentru pregătirea gazului de sinteză prin reformarea cu aburi a gazului natural sau al benzinei și prin oxidarea parțială a păcurei. Instalația pentru sinteza amoniacului la 325 at se livrează în construcția după concepția proprie, cu folosirea patentelor cehoslovace, în special pentru reactoare. Liniile sînt astfel proiectate, încît permit să se folosească la maximum căldura rebutată pentru obținerea aburului, care se folosește la unitățile cu capacitatea mai ridicată pentru acționarea mașinilor, de exemplu a turbocompresoarelor pentru comprimarea gazului sintetic, ceea ce reduce în mod esențial consumul de energie electrică. Instalația pentru lichefierea amoniacului și partea de depozitare se livrează ca o parte a complexului de funcționare. Întreprinderea oferă linii pentru fabricarea amoniacului cu o capacitate de la 100 t/zi pînă la 1 000 t NH_3/zi. Ca unități legate direct de producția amoniacului se pot livra linii pentru fabricarea ureei, și anume cu reciclu parțial sau integral. Liniile pentru fabricarea ureei au capacitatea de la 35 000 t/an pînă la 180 000 t/an.

Pentru fabricarea celorlalte tipuri de îngrășăminte, a căror producție necesită acid azotic, ZVÚ Hradec Králové livrează unități complete pentru fabricarea acidului azotic cu arderea amoniacului fără presiune și absorbție sub presiune sau cu arderea și absorbția amoniacului sub presiune la circa 4 kg/cm². Acidul azotic se poate expedia ca produs finit sau se poate folosi în continuare pentru fabricarea îngrășămintelor, de exemplu al salpetrului de amoniu și calciu. Pentru granularea produsului se folosesc turnuri de injectare sau granulatoare elicoidale. Instalația se livrează pentru fabricarea salpetrului cu un conținut de 20,5%, 25% și 30% N_2. Întreprinderea Technoexport exportă instalații complete pentru fabricarea îngrășămintelor cu un conținut ridicat de substanță activă — amoniu și fosfor — prin cristalizare continuă, precum și a îngrășămintelor combinate azotoase, fosfatice și complexe, de asemenea, prin cristalizare continuă conform proceselor tehnologice cehoslovace patentate.

De asemenea liniile pentru fabricarea îngrășămintelor lichide — amoniacale — se bazează pe procesul tehnologic cehoslovac patentat. Conținutul de materie activă la amofos depășește 50%, la îngrășămintele azotoase, fosfatice și complexe variază de la 30 pînă la 50%. Capacitatea unei linii pentru îngrășămintele azotoase, fosfatice și complexe este de pînă la 200 mii t/an.

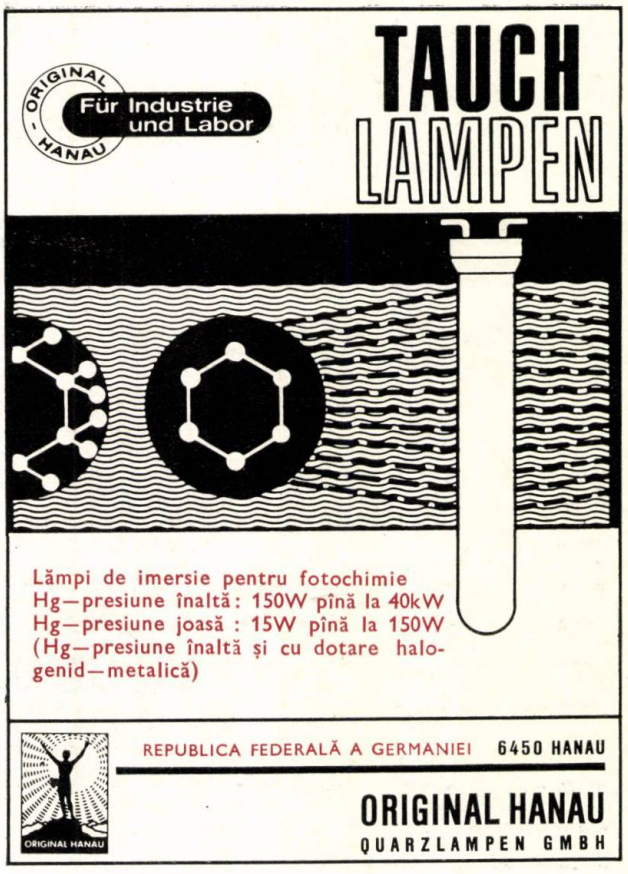
În ceea ce privește restul utilajelor pentru fabricarea diferitelor tipuri de îngrășăminte folosite în mod curent, ZVÚ Hradec Králové livrează linii pentru fabricarea superfosfaților, iar în colaborare cu întreprinderi din străinătate linii pentru fabricarea fosfatului diamonical, superfosfatului triplu și a acidului fosforic. Această întreprindere livrează uzinelor pentru fabricarea îngrășămintelor linii pentru fabricarea acidului sulfuric din sulf sau pirită, prăjirea piritei efectuîndu-se în cuptoare cu pat fluidizat. În afară de liniile pentru fabricarea tipurilor indicate de îngrășăminte, exportăm și instalații pentru îngrășăminte mai puțin folosite, precum și utilaje pentru fabricarea preparatelor de protecție a plantelor.

Program complet pentru aplicarea în laborator și în producția de serie

VĂ RUGĂM
CEREȚI
PROSPECTUL
NOSTRU
DETALIAT

Expunem produsele noastre la Tîrgul Internațional de mașini textile din Lescovak.

„Service" și asistență tehnică oferim în țară.



PUBLICOM

ABONAȚI-VĂ PENTRU ANUL 1970 LA REVISTELE

REVISTA DE CHIMIE

MATERIALE PLASTICE

Editate de

MINISTERUL INDUSTRIEI CHIMICE — Centrul de documentare al industriei chimice și petroliere
în colaborare cu

CONSILIUL NAȚIONAL AL INGINERILOR ȘI TEHNICIENILOR DIN REPUBLICA SOCIALISTĂ ROMÂNIA.

Abonamentele se primesc pe adresa: Centrul de documentare al industriei chimice și petroliere București, bd. N. Bălcescu nr. 16, sectorul I, telefon 14.72.10/int. 184 în contul de virament nr. 640.30.113. Banca Națională a Republicii Socialiste România Filiala sectorului I.

Costul unui abonament anual este:

REVISTA DE CHIMIE	Lei 160 (apariție lunară)
MATERIALE PLASTICE	Lei 150 (șase apariții)

Răşinile L conferă lacurilor o strălucire mai intensă. Ele devin mai dure, mai rezistente faţă de zgîrieturi şi mai uşor de şlefuit. Prezintă rezistenţă ridicată la lumină, lacul fiind mai strălucitor. Dar pot da şi un luciu mat.

În raport cu proporţia de răşină se pot executa şi acoperiri mate cu aceleaşi calităţi de duritate şi rezistivitate la frecare şi cu un luciu mat plăcut. Toate acestea se pot rezolva prin adaos de răşină L_2 şi L_2 special, sau a ambelor răşini.

Răşinile L_2 şi L_2 special, sînt răşini cetonice (L_2 — răşină ciclohexanon-formaldehidică şi L_2 special, o răşină metilociclohexanon — ciclohexanon-formaldehidică).

Ele sînt întrebuinţate ca lianţi la fabricarea de lacuri incolore pe bază de esteri celulozici şi nitrat de celuloză şi lacuri PVC pentru înnobilarea hîrtiei şi a lemnului şi se pretează, în special, ca înlocuitor de şelac.

Alte avantaje:

Neutralitate, nesaponificabilitate, uscare rapidă, solubilitate şi compatibilitate bună. Lacurile şi vopselele preparate cu răşini L pot fi aplicate prin toate metodele clasice.

Pentru domenii de aplicare speciale livrăm răşini, L — cu însuşiri corespunzătoare.

Reprezentant: Chimimport, Bucureşti, Bd. Republicii 10. Telex: 184, 185. Telefon: 16.06.36

Expozant la tîrgurile din martie şi septembrie de la Leipzig, standul tehnic

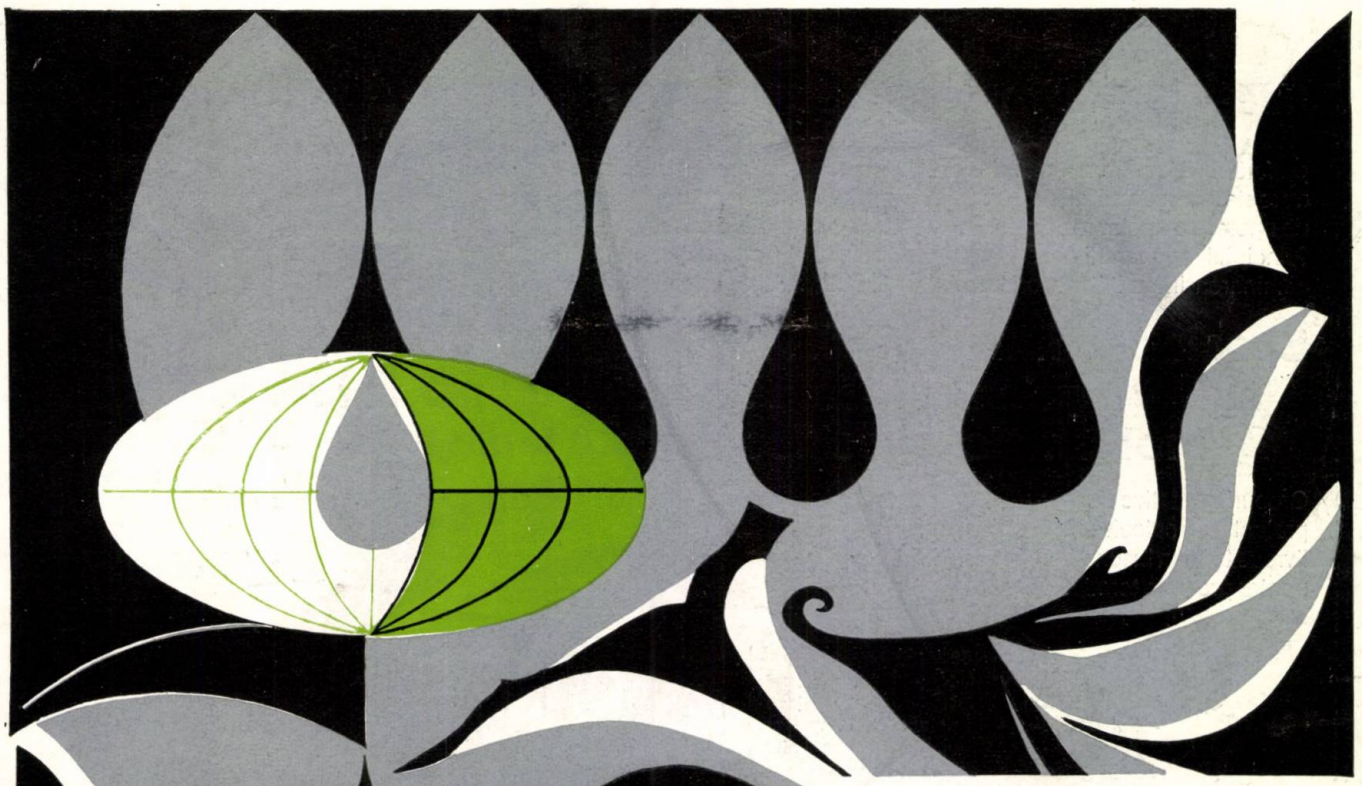
VEB Leuna — Werke „Walter Ulbricht"
422 Leuna 3
REPUBLICA DEMOCRATĂ GERMANĂ

LEUNA

CUPONUL se va decupa şi expedia
Vă informăm amănunţit asupra răşinilor

Firma .....
Secţia .....
Numele .....
Localitatea .....
Strada .....

Către VEB Leuna — Werke „Walter Ulbricht"
14/69 — 422 Leuna 3
REPUBLICA DEMOCRATĂ GERMANĂ



INORGANIC SUBSTANCES: caustic soda, soda ash, calcium carbide, ammonium bicarbonate, calcium chloride, aluminium chloride, aluminium sulphate, sodium tripolyphosphate, tribasic lead sulphate, borax, sodium hexametaphosphate, trisodium phosphate

SOLVENTS: acetone, methanol, trichloroethylene, butanol, isobutanol

INTERMEDIATES FOR THE ORGANIC SYNTHESIS INDUSTRY: aniline, betanaphthol, synthetic phenol, salicylic acid, caprolactam, urea, acrylonitrile, dimethylterephtalate, 2-ethylnexanol, cyanuric chloride

ORGANIC ACIDS: formic acid, acetic acid, oxalic acid

ORGANIC DYESTUFFS: for the textile, leather and paper industry

SYNTHETIC RUBBERS AND CARBAN BLACKS: CAROM ® synthetic rubber (butadiene styrene type) carbon blacks CARBOMETS (MPC) FURNAL R 300 (FF), REBONEX-H (HAF)

CHIMIMPORT

BUCUREȘTI

CHIMIMPORT

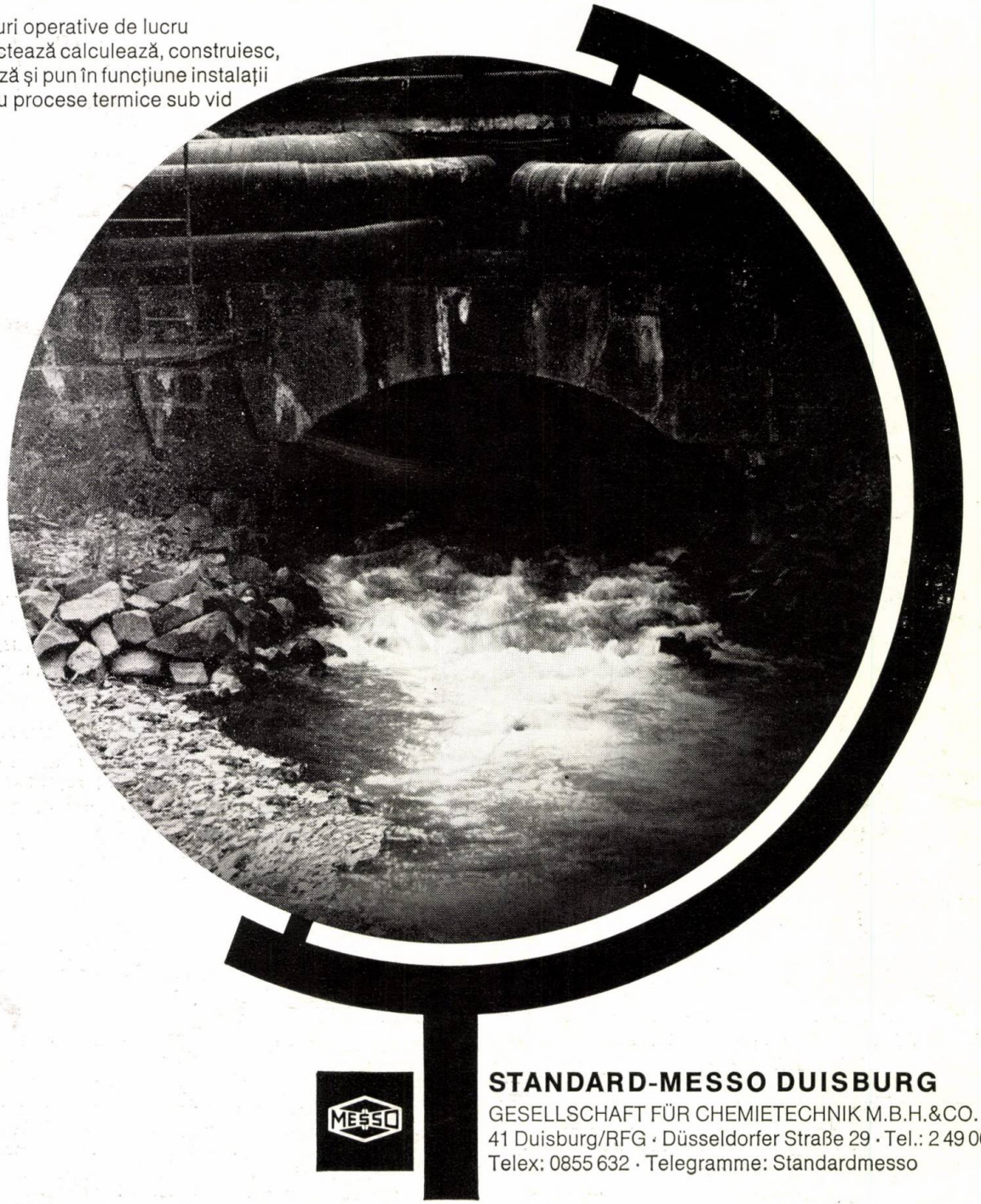
Bucarest—Romania 10, Republicii Blvd.—
P.O.B. 525 Telex: 184, 185; Telephone 16.06.36
Cables: CHIMIMPORT — Bucharest

Soluţiile tehnologice uzate le găsim destul de valoroase, deaceea

preferăm să le regenerăm. Prin aceasta se rezolvă şi problemele de epurare a apelor reziduale. Principiul regenerării constă din eliminarea impurităţilor formate în decursul unui proces într-o soluţie, cu ajutorul unor procedee adecvate. Soluţia epurată este readusă în circuitul de producţie. Tot prin procedeul de regenerare sînt preluc-rate soluţiile care nu sînt readuse în procesul tehnologic. Indiferent de natura problemelor de regenerare, specialiştii de la firma MESSO vă stau la dispoziţie.

Specialiştii firmei STANDARD-MESSO contribuie prin acordarea de ajutor tehnic, la soluţionarea problemelor specifice în toate ţările lumii

Grupuri operative de lucru proiectează calculează, construiesc, livrează şi pun în funcţiune instalaţii pentru procese termice sub vid

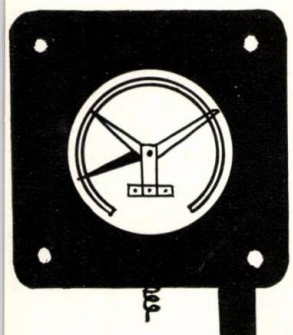


STANDARD-MESSO DUISBURG
GESELLSCHAFT FÜR CHEMIETECHNIK M.B.H.&CO.
41 Duisburg/RFG · Düsseldorfer Straße 29 · Tel.: 2 49 06
Telex: 0855 632 · Telegramme: Standardmesso

ÎNTREPRINDEREA APARATE MĂSURĂ ȘI CONTROL

AME

OTOPENI



Șoseaua București — Ploiești, km 13,200
Telefon: 18.54.30 OTOPENI

produce:

— Milivoltmetru indicator tip mV T — 1

— Turometru tip Turo — 2

— Detector de radiații gama tip DRG — 1

— Termocupluri tip Tc

— Termometru manometric cu contacte electrice tip TM C — 1

— Manometru cu contacte electrice tip Mc — 1

— Releu clipitor fără contacte tip RC — 1

— Electrovalve tip EV c și Ev d

— Pupitru comandă manuală filtre rapide

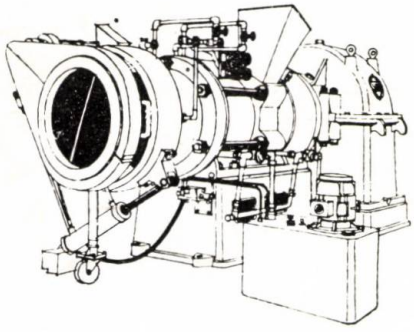
— Reductoare de presiune pentru aer comprimat

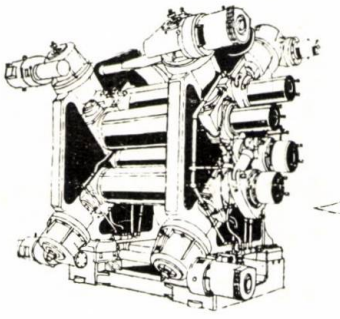
— Conteiner pentru surse radioactive tip CIP b — 90 și CIP b — 125

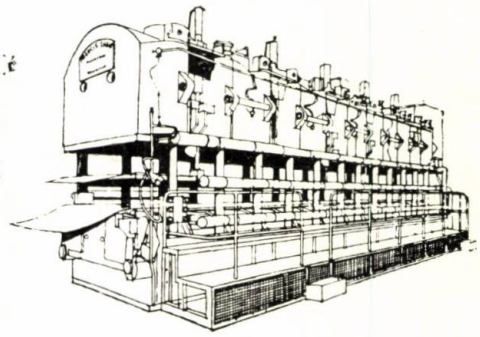
SHAW

Mobilizaţi forţa Shaw în serviciul dvs.

Indelungata noastră experienţă în domeniul proiectării şi fabricării utilajului folosit de industria cauciucului şi maselor plastice ne permite să întreprindem construcţia de uzine întregi, inclusiv instalarea şi darea lor în exploatare. Aceste ample servicii "Francis Shaw" sînt oferite în orice parte a lumii

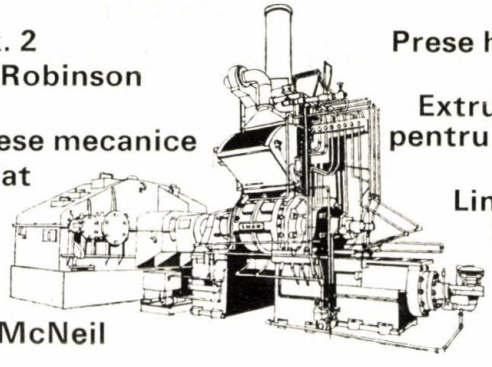






GAMA DE MAŞINI "SHAW" STANDARDIZATE—CUPRINDE:

Malaxorul Shaw Mk. 2
Mori şi Calandre Shaw-Robinson
Prese pentru conducte şi pentru piese mecanice
Maşina automată de ambalat în saci Bag-O-Matic Shaw McNeil
Roto-vulcanizatoarea Shaw-Boston
Roto-mulatoarea Shaw-McNeil



Prese hidraulice şi cu bandă Francis Shaw
Extrudere Francis Shaw pentru cauciuc cu regim greu de lucru
Linii complete de producţie Francis Shaw

DEPARTAMENTUL NOSTRU SPECIAL DE PROIECTARE este la dispoziţia clienţilor pentru coordonarea proiectelor integrate cuprinzînd maşini ale grupului de firma Francis Shaw cu echipamentul aferent de manipularea materialelor. Tehnologie avansată folosind comenzi electronice şi garanţii de randament pot fi oferite pentru produse specifice.

Francis Shaw

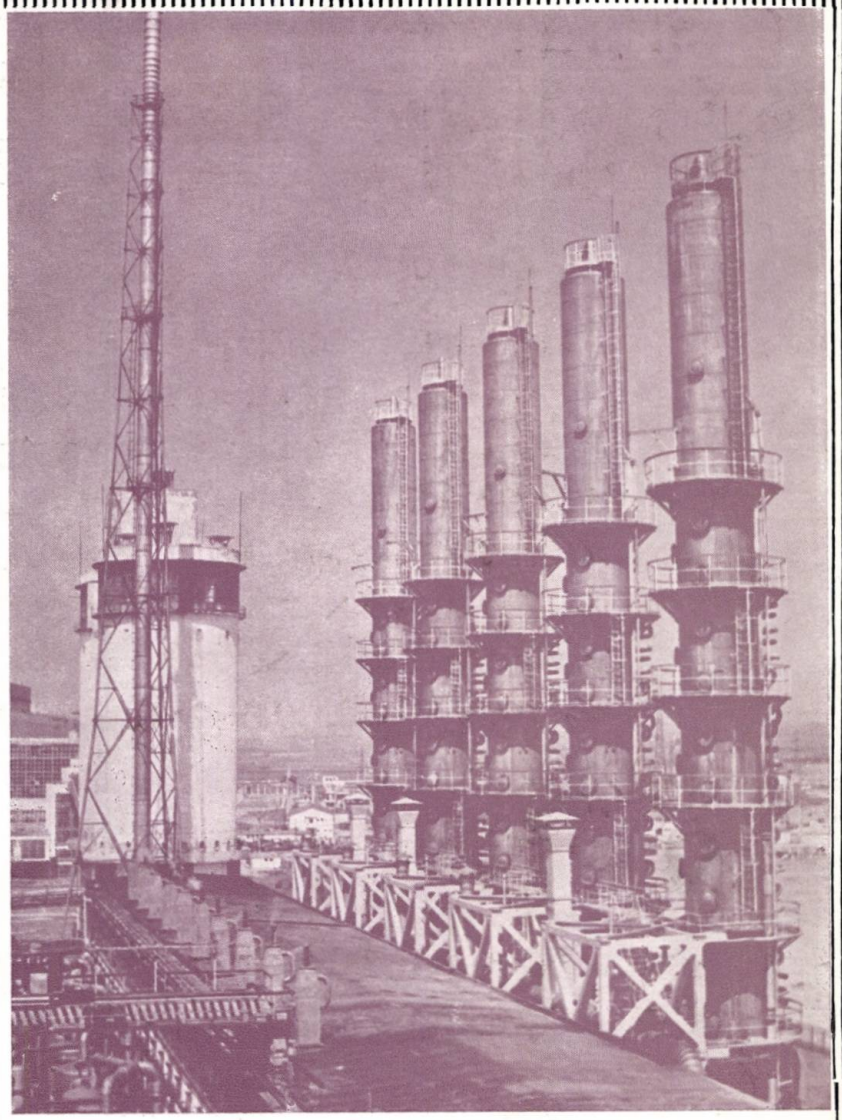
Ingineri ai Industriei cauciucului şi materialelor plastice

Orice cereri de informaţii se vor adresa la:
FRANCIS SHAW and COMPANY LIMITED
Group Sales Office: Manchester, Anglia.
Telegrame: Calender Manchester. Telefon: 061-223 1313
Birouri la Londra, Birmingham şi în Canada.
Agenţi şi deţinători de licenţe de fabricare în toate părţile lumii.

PUBLICOM

P.9020

INDUSTRIALEXPORT



INDUSTRIALEXPORT

ROUMANIE

Offre et livre sur demande :

INSTALLATIONS CHIMIQUES COMPLÈTES

pour l'industrie chimique inorganique et organique et pour la métallurgie non-ferreuse, d'après des procédés originaux ou en coopération avec d'autres firmes possédant des licences.

Livraison et services pour :

- recherches et études d'implantation ;
- projets et know-how ;
- assistance du personnel dans les installations de Roumanie.
- équipements, outillages et nécessaires à la réalisation et à la mise en service des installations, selon des paramètres garantis

BUCHAREST
INDUSTRIALEXPORT
ROMANIA

NOTEZ BIEN DANS VOTRE AGENDA L'ADRESSE DE

INDUSTRIALEXPORT
Bucarest Roumanie
Tél. 116; Télex 214
2, rue Gabriel Péri
Télégr. INDEXPORT Bucarest

acetonitril

CH_3CN

- Puritate, % min. 99
- Aciditate exprimată ca acid acetic, % max. 0,005
- Amoniac liber, p.p.m. (greutate) max. 6
- Apă, p.p.m. (greutate) max. 500
- Acrilonitril, p.p.m. (greutate) max. 500

SE ÎNTREBUINȚEAZĂ CA:

- Solvent în procesele de separare și extracț selectivă:
  - la separarea hidrocarburilor olefinice de ce parafinice, a aromatelor de nearomate, a but dienei de butene;
  - la extracția acizilor grași din uleiuri, a ac zilor naftenici din fracțiuni petroliere.
- Stabilizator al cifrei octanice a benzinelor.
- Adaos pentru îmbunătățirea proprietăților ul iurilor lubrifiante.
- Materie primă la obținerea tricloracetonitrilulu a acetamidei.

PENTRU INFORMAȚII SUPLIMENTARE, SERVICII NOASTRE TEHNICE VĂ STAU LA DISPOZIȚIE.

COMBINATUL
Petrochimic PITEȘTI

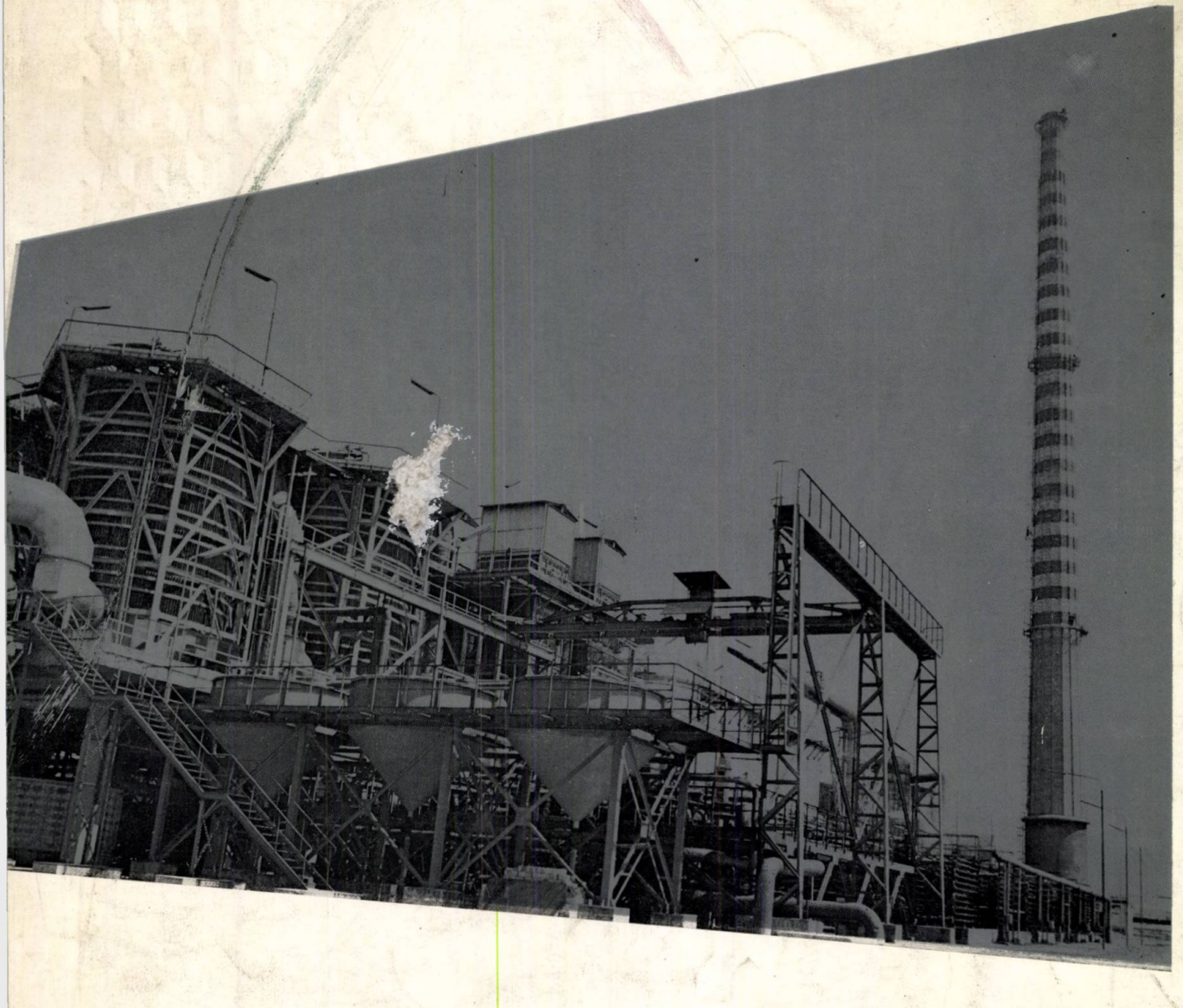
Șoseaua Giurgiului nr. 127
Telefon: 14150 Telex: 018236

E 1446

REVISTA DE CHIMIE

R

REFERATIVA



OCTOMBRIE 1969

Vol. 20 p. 585 — 648

BUCUREȘTI

ROMÂNIA

10

Culoare + Tioxide = Strălucire

PIGMENTII TIOXIDE dau o coloraţie albă strălucitoare, culori vii şi nuanţe pure pentru o mare varietate de produse moderne.* Economia în consum este asigurată printr-o opacitate excepţional de înaltă.

** Vopsele şi cerneluri, hîrtie, materiale plastice şi cauciuc, fibre şi fire textile, aplicaţii pe sticlă, cosmetice etc.*

BTP TITANIUM PIGMENTS

British Titan Products

COMPANY LIMITED · 10 STRATTON STREET · LONDON · ENGLAND

181 RM — 4A

E 1446

Nr. 10
OCTOMBRIE
VOL. 20
1 9 6 9

REVISTA DE CHIMIE

ORGAN AL MINISTERULUI
INDUSTRIEI CHIMICE
ŞI AL CONSILIULUI NAŢIONAL
AL INGINERILOR ŞI TEHNICIENILOR
DIN REPUBLICA SOCIALISTĂ ROMÂNIA

Cuprins

I. V. NICOLESCU şi O. ŞERBAN	585—591	Studiul centrilor activi ai catalizatorilor oxizi-acizi prin metode spectrale: IR şi REP
O. MAIOR	593—595	Derivaţi din clasa fenoxatiinei. Sinteze pe bază de 2-metil-3-clormetil-fenoxatiină
N. POPOVICI	597—604	Îngrăşăminte cu fosfor şi îngrăşăminte compuse
* * *	604—605	20 de ani de realizări în industria chimică a Republicii Demăcrate Germane
I. PETEU	607—608	Epurarea saramurii în industria sodei
S. LICĂ	609—612	Asupra utilizării amalgamelor alcaline în acumulatoare electrice
M. IONESCU BĂLCEŞTI	613—620	Optimizarea instalaţiilor petrochimice cu multe stadii interconectate prin programare dinamică
K. BREKNER	621—627	Purjarea automată a compresoarelor
D. STEJARU şi R. POPESCU	629—632	Consideraţii asupra separării şi determinării *n*-alcanilor din produsele petroliere grele prin aductare cu uree
A. MASCAŞ, S. SÎRBU şi N. SIPOŞ	633—636	Dispozitiv de stabilire automată a punctului final la determinarea apei prin metoda Karl Fischer
R. NUŢIU şi A. BÖKÉNYI	637—639	O nouă metodă de analiză a acidului tioglicolic, ditiodiglicolic şi a acestora în amestec

SCURTE COMUNICĂRI

D. AXENTE: *Obţinerea oxidului de azot în laborator* p. 592

S. APOSTOLACHE: *Nomograma indicilor de coroziune în scări convenţionale* p. 595

G. OSTROGOVICH, R. VIDAC, şi E. CĂTĂLINA: *Prepararea metilendiureei şi a 1,5-metilenbiuretului (2,4-dioxohexahidro-s-triazinei)* p. 606

A. TURUTA, T. CRIŞAN şi M. PAL: *Metodă complexonometrică de determinare a fenilacetilenei din stiren* p. 628

AM REŢINUT PENTRU DUMNEAVOASTRĂ... 640—644

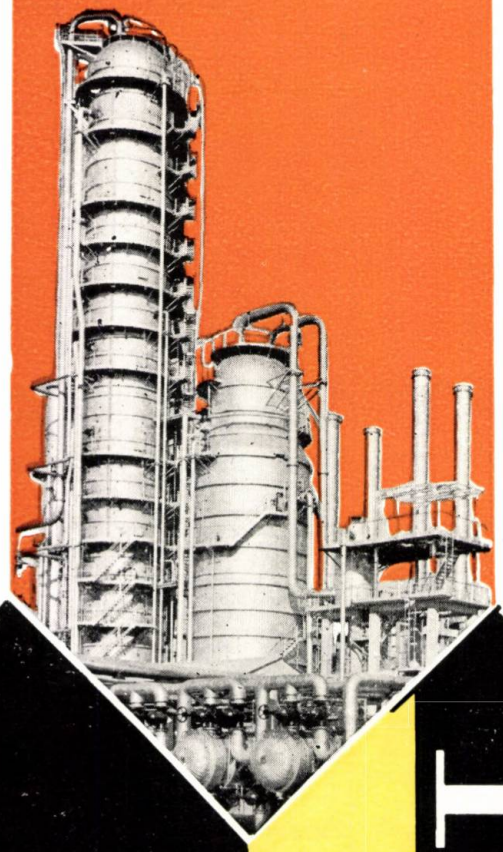
DOCUMENTARE 645—648

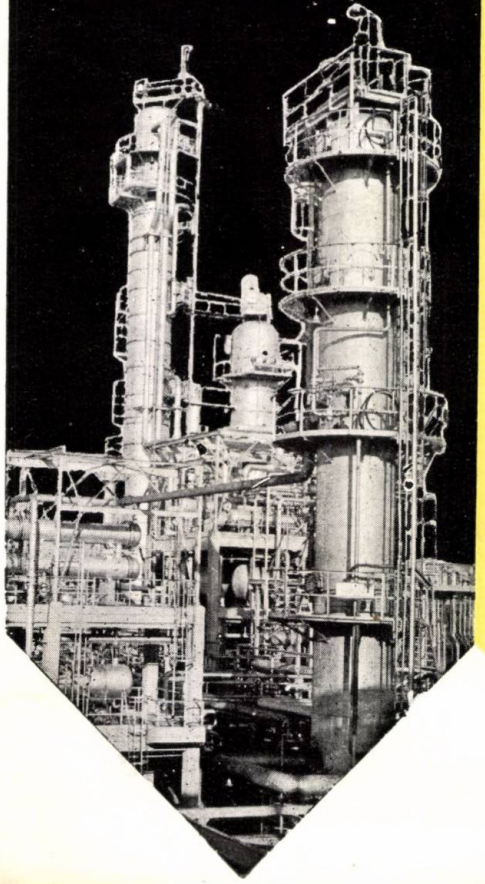
COMITETUL DE REDACŢIE
AL REVISTEI DE CHIMIE

Dr. ing. I. Moldovan, redactor responsabil, ing. Edith Beral, prof. dr. docent ing. E. Bratu, membru corespondent al Academiei Republicii Socialiste România, Laureat al Premiului de Stat, conf. ing. A. Constantinescu, ing. F. Cuiban, ing. A. Diaconescu, acad. prof. dr. C. Drăgulescu, ing. D. Goidea, ing. G. Manolescu, acad. prof. dr. docent ing. C. D. Neniţescu, Laureat al Premiului de Stat, prof. dr. docent I. V. Nicolescu, ing. P. Olteanu, ing. B. Roşca, prof. dr. docent ing. G. C. Suciu, membru corespondent al Academiei Republicii Socialiste România, Laureat al Premiului de Stat, ing. I. Velea, prof. dr. docent ing. M. Zapan

Redactor
ing. Nelia Mihăilă

Fotografia de pe copertă reprezintă un aspect de la Combinatul chimico-metalurgic Gheorghe Gheorghiu-Dej din Baia Mare





LACKE UND FARBEN

HOCHQUALITATIV

- GRUNDFARBEN, WASSERLÖSLICH, geeignet für Flow-Coating System
- ALKYD-MELAMIN-EMAILS, Tunneltrocknung; für Kühlschräuke, Waschmaschinen, Nähmaschinen, Fahr- und Motorräder
- FARBEN FÜR DEN BAUSEKTOR, für Innen- und Aussenanstrich
- EMAILS AUF GRUND VON ALKYD-SYNTHESEHARZEN, Pastellfarben
- ÖLFARBEN
- NITROEMAILS

CHIMIMPORT BUCUREȘTI

EXPORTEUR:

CHIMIMPORT BUCUREȘTI

BUKAREST, Bd. REPUBLICII 10
Tel 16.06.36 • Telex. 184, 185
Postfach 525
Drahtanschrift: CHIMIMPORT— Bukarest

CONTENTS

I. V. NICOLESCU, O. ŞERBAN

Studying the active centres of the oxyde-acid catalyst by the IR and RFP spectral methods 585

O. MAIOR

Derivates from the phenoxatiine class. Sintheses based on 2-methyl-3-chloremethyl-phenoxatiine 593

N. POPOVICI

Phosphorus fertilizers and compound fertilizers 597

I. PETEU

Brine purification in soda industry 607

S. LICĂ

Concerning the utilization of alkaline amalgams in electric accumulators 609

M. IONESCU-BĂLCEŞTI

The optimizing of petrochemical installations with many stages interconnected by dynamic programming 613

K. BREKNER

The automatic purging of compressors 621

D. SREJARU, R. POPESCU

Some considerations concerning the separation and determination of n-alkanes from the heavy oil products by urea adduction 629

A. MASCAŞ, S. SÎRBU, N. SIPOŞ

Devices for the automatic establishment of the final point in determining the water by the Karl Fischer method..... 633

R. NUŢIU, A. BÖKÉNYI

A new method of analysing the thioxiglycolic, the thiodiglycolic acids and their mixture 637

BRIEF NEWS

D. AXENTE

The obtention of N oxide in laboratory 592

S. APOSTOLACHE

Nomogram of the corrosion indexes in conventional scales 595

G. OSTROGOVICH, R. VIDAC, E. CĂTĂLINA

The preparation of methylenediurea and 1,5 methylenebiuret (2,4-dioxohexahydro-s-triazine) 606

A. TURUŢA, T. CRIŞAN, M. PAL

A complexonometric method for determining the phenylacetylene in styrene 628

I. V. Nicolescu, O. Şerban: **Studying the active centres of the oxide-acid catalysts by theIR and RFP spectral methods**

The IR and RFP studies – discussed in the paper concerning the chemistry of the surface of solid oxide acids, alumo-silica, γ and η alumina, zeolites, revealed the existence of at least four species of structural and electronic centres, namely: 1) classical acid Brönsted centres; 2) classical Lewis centres acceptors of electronic doubles; 3) base Lewis centres with free electronic doublets; 4) donnor or acceptor centres which generate by a minoelectronic interaction with adsorbed reactants, negative or positive paramagnetic ions.

Rev. Chim. **20**, 1969, nr. 10. p. 585
D.C. 66.097.3: 543.422.4

O. Maior: **Derivates from the phenoxatüne class. Syntheses based on 2-methyl-3-chloremethyl-phenoxatiine**

By chloremethylation of 2-methylphenoxatiine one obtains 2-methyl-3-chloremethylphenoxatiine. The oxidation of 2-methyl-3-chloremethylphenoxatiine with hydrogen peroxide, in glacial acetic acid, leads to 2-methyl-3-chloremethylphenoxaiine-10,10-dioxide. The oxidation of sulphur atom in position 10 of the phenoxatiinic nucleus in some of the compounds described in this paper markedly diminishes the antimicrobial activity.

Rev. Chim. **20**, 1969, nr. 10, p. 593
D.C. 615.7

N. Popovici: **Phosphorus fertilizers and compound fertilizers.**

The level and prospects of the world production of natural phosphates which provides the basis of raw materials for the fertilizer industry are discussed in the first part of the paper. The trends in world and Romanian production as concerns the P fertilizer range are also discussed. A way of interpreting the efficiency of the utilization of fertilizers in agriculture and the evolution of P fertilizer production in Romania until 1972 are then presented. The present technological possibilities of processing the natural phosphates into fertilizers are discussed and the main characteristics of the technologies applied in this country are reviewed. The economic influence of the utilization of sulfuric acid in the fertilizer industry is analysed and the processes employed on a world-wide level for decomposing natural phosphates by using nitric acid are described.

Rev. Chim. **20**, 1969, nr. 10, p. 597
D.C. 661.63.(09)

I. Peteu: **Brine purification in soda industry**

The factors and conditions affecting the brine purification operation in the soda industry are pointed out as well as the way in which these data should be interpreted for the dimensioning of the apparatus.

Rev. Chim. **20**, 1969, nr. 10. p. 607
D.C. 661.321.1

S. Lică: **Concerning the utilization of alkaline amalgams in electric accumulators**

The utilization of LiHg, KH_2 and $NaHg_2$ amalgams in the electric accumulators is discussed. Accumulators formed of Hg XOH Ag (Ni) have been produced. The working principle is similar to that of concentration piles. The amalgams are formed at the anode during the charging of the cell, according to the hydroxide used. The electro-motive voltages of the cells using silver cathode are in order of the amalgams: the cell LiHg LiOH 40% AgO has $E° = 2{,}705$ V, the cell KHg_2 NOH 40% AgO has $E° = 2{,}435$ and cell $NaHg_2$ NaOH 40% AgO has $E° = 2{,}300$ V. The highest short-circuit current is that of the cell using KHg_2 and is equal to: $i_{sc} = 2{,}50$ A. mp. The most time-stable is the cell using sodium amalgam.

Rev. Chim. **20**, 1969, nr. 10, p. 609
D.C. 621.355: 669.791.5

M. Ionescu-Bălceşti: **The optimizing of petrochemical installations with many stages interconnected by dynamic programming. Application to a toluene desalkylation installation**

The paper explains the application principle of the dynamic programming to the optimizing of a petrochemical installation with many interconnected stages also including recyclings. The general recurrent relations and those for the key equipment (reaction apparatus, apparatus for separation by mass and heat transfer) are given. The application of the method is exemplified for a toluene catalytic desalkylation unit. The results of the calculs for the main optimizing stages are given as well as the optimum decision obtained on their basis.

Rev. Chim. **20**, 1969, nr. 10, p. 613
D.C. 665.65.09: 012.122

СОДЕРЖАНИЕ

И. В. НИКОЛЕСКУ, О. ШЕРБАН

Изучение активных центров окислокислотных катализаторов путем спектральных методов ИР и РЕП. 585

О. МАЙОР

Производные из класса феноксатиина. Синтезы на основе 2-метил-3-хлорметил-феноксатина. .. 593

Н. ПОПОВИЧ

Фосфорные и комплексные удобрения. -..... 597

И. ПЕТЕУ

Очистка рассола в содовой промышленности- 607

С. ЛИКЭ

О применении щелочных амальгам в электрических аккумуляторах. 609

М. ИОНЕСКУ-БЭЛЧЕШТЬ

Оптимизация нефтехимических установок со многими межсоединительными стадиями путем динамического программирования. 613

К. БРЕКНЕР

Автоматическая очистка компрессоров.- 621

Д. СТЕЖАРУ, Р. ПОПЕСКУ

К вопросу отделения и определения n-алканов в нефтяных продуктах. 629

А. МАСКАШ, С. СЫРБУ, Н. СИПОШ

Аавтоматическое установление конечного пункта при определение воды методом Карла Фишера. 633

Р. НУЦИУ, А. БЕКЕНИ

Новый метод анализа тиогликоловой, дитиодигликоловой кислот и их смеси. 637

КРАТКИЕ СООБЩЕНИЯ

Д. АКСЕНТЕ

Получение окиси азота в лаборатории. -..... 592

С. АПОСТОЛАКЕ

Номограмма коррозийных показателей в условных маштабах. 595

Г. ОСТРОГОВИЧ, Р. ВИДАК, Е. КЭТЭЛИНА

Приготовление метилмочевины и 1,5 метиленбиурета (2,4-диоксогексагидро-с-триазина 606

А. ТУРУТА, Т. КРИШАН, М. ПАЛ

Комплексометрический метод определения фенилацетилена в стироле 628

И. В. Николеску, О. Шербан: **Изучение активных центров окислокислотных катализаторов путем спектральных методов ИР и РЕП.**

Изучение И. К. и РЕП обсуждаемых в работе, относятся к химии поверхности твердых кислотных окисей, алюмо-кремневых γ и η-глинозем, цеолиты, показали на существование на минимум четыре рода различных структуральных и электронных центров; 1) кислотные классические центры Бренштедт; 2) центры Левис классические акцепторы электронных дублетов; 3) центры Левис основы с свободными электронными дублетами; 4) доннорные или акцепторные центры которые порождают парамагнитные негативные или позитивные ионы путем миноэлектронной взаимосвязи с адсорбционными реактивами.

Rev. Chim. **20**, 1969, nr. 10, p. 585
Д. К. 66.097.3; 543. 422.4

О. Майор: **Производные из класса феноксатиина. Синтезы на основе 2-метил-3-хлорметил-феноксатина.**

Путем хлорметилирования 2-метилфеноксатиина получаеются 2-метил-3-хлорметилфеноксатиин. Окисление 2-метил-3-хлор метилфеноксатиина с перекисью водорода в ледяной уксусной кислоте, ведет к 2-метил-3-хлорметилфеноксатиину-10, 10 диокиси. Окисление атома серы в 10 позиция феноксатиинового ядра дает тот эффект на некоторые составные описанные в этой работе, что уменьшает на много антимикробное действие.

Rev. Chim. **20**, 1969, nr. 10, p. 593
Д. К. 615. 7

Н. Попович: **Фосфорные и комплексные удобрения.**

В первой части указывается уровень и перспективы мировой продукции натуральных фосфатов обесечивающих сырьевую базу для промышленности удобрении, а также тенденции в ориентировании мировой продукции и в продукции Румынии в отношении сортиментов фосфорных удобрении. Приводят потом в виде пояснения эффективности применения удобрении в сельском хозяйстве и эволюцию производства фосфорных удобрении в Социалистической Республике Румыния до 1972 г. Далее проводят обозрение имеющихся технологичесих возможностей по переработке натуральных фосфатов в удобрения и приводятся основные характеристики технологий применяемых в Социалистической Республике Румыния. Производят анализ экономического влияния применения серной кислоты в промышленности удобрении и дается таблица способов применяемых в мировом маштабе при которых используется азотная кислота для расщепления натуральных фосфатов.

Rev. Chim. **20**, 1969, nr. 10, p. 597
Д. К. 661. 63 (09)

И. Петеу: **Очистка рассола в содовой промышленности**

Указываются факторы и условия которые влияют на операции по очистке рассола в содовой промышленности, а также и способ интерпретирования этих данных для того что-бы определить размеры аппаратуры.

Rev. Chim. **20**, 1969, nr. 10, p. 607
Д. К. 661. 321. 1

С. Ликэ: **О применении щелочных амальгам в электрических аккумуляторах.**

В рtботе занимаются применением амальгамм LiHg, KHg_2, $NaHg_2$ в электрических аккумуляторах. Реализовали аккумуляторы составленные из Hg|X OH|Ag(Ni). Принцип работы похож на работу концентрированных элементов. Амальгамы образуются на аноде во время зарядки элемента, в зависимости от гидроокиси которая применяется. Электромоторные напряжения элементов для которых применяют катод из серебра входят в разряд амальгам: Элемент LiHg | LiOH 40% | AgO имеет $E^\circ = 2{,}705$ V, элемент KHg_2 KOH 40% AgO имеет $E^\circ = 2{,}435$ и элемент $NaHg_2$ NaOH 40% | AgO имеет $E^\circ = 2{,}300$ V. Самый большой ток короткого замыкания имеет элемент который использует KHg_2 и равен: $i_{sc} = 2{,}50$ A. Наибольшую устоичивость во времени представляет элемент который использует натриевый амальгам.

Rev. Chim. **20**, 1969, nr. 10, p. 609
Д. К. 621. 355: 669. 791. 5

М. Ионеску—Бэлчешть: **Оптимизация нефтехимических установок со многими межсоединительными стадиями путем динамического программирования. Применение в установке по обезщелачивания толуола.**

В статье приводится принцип по применению динамического программирования при оптимизации нефтехимической установки со многими междосоединительными стадиями, включительно и рециклы. Указываются общие рекурентные отношения и для основного оборудования (реактивные аппараты, аппараты по отделению)путем передачи массы и теплопередачи) и переходят к примерам применения метода для агрегата по каталитическому обезщелачиванию толуола. Указываются результаты расчетов для основных этапов оптимизации и наилучшее решение полученное на их основании.

Rev. Chim. **20**, 1969, nr. 10, p. 613
Д. К. 665. 65. 09: 012. 122

INHALT

I. V. NICOLESCU, O. ŞERBAN

Untersuchung der aktiven Zentren der sauren Oxydkatalysatoren durch Spektralmethoden IR und RFP..... 585

O. MAIOR

Derivate der Pheoxathin-Klasse. Synthese auf Grund von 2-Methyl-3-Methylchloridphenoxathins 593

N. POPOVICI

Phosphordünger und Komplexdünger 597

I. PETEU

Reinigung der Salzsole in der Sodaindustrie 607

S. LICĂ

Über die Verwendung alkalischer Amalgame in elektrischen Akkumulatoren 609

M. IONESCU-BĂLCEŞTI

Optimalgestaltung der petrochemischen Alangen mit mehreren zusammengeschlossenen Studien durch dynamische Programmierung 613

K. BREKNER

Automatisches Durchblasen der Kompressoren 621

D. STEJARU, R. POPESCU

Erwägungen in bezug auf die Abtrennung und Bestimmung der n-Alkaline in den schweren Erdölerzeugnissen durch Adduktion mit Harnstoff 629

A. MASCAŞ, S. SÎRBU, N. SIPOŞ

Vorrichtung zur automatischen Festlegung des Abschlusspunktes bei der Wasserbestimmung durch das Verfahren Karl Fischer 633

R. NUŢIU, A. BÖKENYI

Neues Analyseverfahren der thioglykolischen und dithioglykolischen Säuren und dieser Säuren in Gemischen..... 637

KURZREFERATE

D. AXENTE

Herstellung des Stickoxyds im Laboratorium 592

S. APOSTOLACHE

Nomogramm der Korrosionskennziffern in konventionellen Masstäben..... 595

G. OSTROGOVICH, R. VIDAC, E. CĂTĂLINA

Bereitung des Methylendiurees und des 1,5-Methylenbiurethans (2,4-Dioxohexahydro-s-Triazols) 606

A. TURUŢA, R. CRIŞAN, M. PAL

Komplexometrisches Verfahren zur Bestimmung des Phenylazetylens in Styrol..... 628

I. V. Nicolescu, O. Şerban: **Untersuchung der aktiven Zentren der sauren Oxydkatalisatoren durch Spektralmethoden IR und RFP**

Die IR- und RFP-Studien, die in dieser Arbeit erläutert werden und sich auf die Chemie der festen sauren, aluminiumsiliziumhaltigen Oxyde, γ und η-Tonerde und Zeolithen bezogen, weisen auf das Vorhandensein von mindestens vier verschiedene Arten struktureller und elektronischer Zentren: 1) klassische sauere Brönsted-Zentren; 2) klassische Lewis-Zentren, die sich für elektronische Dubletten eignen; 3) basische Lewis-Zentren mit freien elektronischen Dubletten; 4) Geber- und Nehmerzentren die durch eine minoelektronische Interaktion mit Adsorbtionsreaktanzen, negative oder positive paramagnetische Ionen bilden.

Rev. Chim. **20,** 1969, nr. 10, p. 585
D.K. 66.097.3 : 543.422.4

O. Maior: **Derivate der Phenoxathin-Klasse. Synthese auf Grund von 2-Methyl-3-Methylchloridphenoxathins**

Durch die Methylchlorierung des 2-Methylphenoxathins wird 2-Methyl-3-Methylchloridphenoxathin erzielt. Die Oxydation des 2-Methyl-3-Methylchloridphenoxathins mit Wasserstoffsuperoxyd in Eisessigsäure führt zu 2-Methyl-3-Methylchloridphenoxathin — 10, 10-Dioxyd.
Die Oxydation der Schwefelatoms in der 10. Stellung des phenoxathinischen Kerns führt, bei einigen, in diesem Aufsatz beschriebenen Verbindungen, zu einer wesentlichen Abschwächung der antibakteriellen Tätigkeit.

Rev. Chim. **20,** 1969, nr. 10, p. 593
D.K. 615.7

N. Popovici: **Phosphordünger und Komplexdünger**

In ersten Teil werden der Stand und die Perspektiven der Weltproduktion natürlicher Phosphate, die die Rohstoffbasis für die Kunstdüngerindustrie darstellen, sowie die Ausrichtungstendenzen der Produktion auf Weltebene und in Rumänien im Hinblick auf das Sortimentangebot an Phosphordünger dargelegt. Anschliessend wird auf die Bestimmung des Wirkungsgrads des Handelsdüngers in der Landwirtschaft und die Entwicklung der Phosphordüngerproduktion in der SR Rumänien bis 1972 hingewiesen. Ferner werden die gegenwärtigen technologischen Möglichkeiten für die Verarbeitung der natürlichen Phosphate zu Düngemitteln und die Hauptkennzeichen der bei uns angewandten Technologien dargelegt. Es wird der wirtschaftliche Einfluss der Verwendung von Schwefelsäure in der Kunstdüngerindustrie analysiert und ein Überblick über die auf Weltebene angewandten Verfahren zur Nutzung der Salpetersäure bei der Zerstzung der natürlichen Phospahte geboten.

Rev. Chim. **20,** 1969, nr. 10, p. 597
D.K. 661.63(09).

I. Peteu: **Reinigung der Salzsole in der Sodaindustrie**

Der Verfasser führt die Faktoren und Bedingungen an, die den Reinigungsprozess der Salzlauge in der Sodaindustrie beeinflussen wir auch die Auswertungsweise der gegebeben Daten für die Dimensionierung der entsprechenden Anlagen.

Rev. Chim. **20,** 1969, nr. 10, p. 607
D.K. 661.321.1

S. Lică: **Über die Verwendung alkalischer Amalgame in elektrischen Akkumulatoren**

Der Artikel bezieht sich auf die Anwendung der Amalgame LiHg, KHg_2 und $NaHg_2$ beim Aufbau der elektrischen Akkumulatoren. In diesem Sinne wurden Akkumulatoren aus Hg X OH Ag (Ni) gefertigt. Das Betriebsprinzip weist eine Ähnlichkeit mit dem der Konzentrat-Batterien auf. Die Amalgame bilden sich an der Anode während des Aufladens der Zelle, im Verhältnis zu dem verwendeten Hydroxyd. Die elektrischen Spannungen der Zellen mit Silberkathode betragen, im Verhältnis zu den Amalgamen: Zelle LiHg LiOH 40% AgO weist $E° = 2{,}705$ V, Zelle KHg_2 KOH 40% AgO weist $E° = 2{,}435$ und Zelle $NaHg_2$ NaOH 40% AgO weist $E° = 2{,}300$ V auf. Den grössten Kurzschlusstrom besitzt die Zelle mit KHg_2 gleich $i_{sc} = 2{,}50$ A mp.
Die grösste Zeitstabilität weist die Zelle mit Natriumamalgam auf.

Rev. Chim. **20,** 1969, nr. 10, p. 609
D.K. 621.355 : 669.791.5

M. Ionescu-Bălceşti: **Optimalgestaltung der petrochemischen Anlagen mit mehrern zusammengeschlossenen Stadien durch dynamische Programmierung.**

Im Artikel wird das Anwendungsprinzip der dynamischen Programmierung für die Optimalgestaltung einer petrochemischen Anlage mit mehreren zusammengeschlossenen Stadien, einschliesslich Rückkeislauf dargelegt. Es werden die allgemeinen Rekurrensbeziehungen auch für die Schlüsselanlagen (Reaktionsapparate, Installationen für Massen- und Wärmeübertragung) angeführt und die Anwendung dieses Verfahrens für ein Aggregat der kathalytischen Entalkylierung des Toluols veranschaulicht.
Es werden die Berechnungsergebnisse für die Hauptetappen der Optimalgestaltung und die auf Grund dieser Berechnungen erzielte Optimallösung dargelegt.

Rev. Chim. **20,** 1969, nr. 10, p. 613
D.K. 665.65.09 : 012.122

SOMMAIRE

I. V. NICOLESCU, O. ŞERBAN

L'étude des centres actifs des catalyseurs oxydes-acides par des méthodes spectrales IR et R.F.P. 585

O. MAIOR

Dérivés de la classe de la phénoxatiine Synthèses à base de 2-méthyl-3-chloreméthyl-phenoxatiine 593

N. POPOVICI

Engrais phosphatés et engrais composés 597

I. PETEU

Épuration de la saumure dans l'industrie de la soude 607

S. LICĂ

Sur l'utilisation des amalgames alcalins dans les accumulateurs électriques 609

M. IONESCU-BĂLCEŞTI

L'optimisation des installations pétrochimiques aux multiples stades interconnectés par programmation dynamique 613

K. BREKNER

La purge automatique des compresseurs 621

D. STEJARU, R. POPESCU

Considérations sur la séparation et la détermination des n-alcanes des produits pétroliers lourds par adduction d'urée 629

A. MASCAŞ, S. SÎRBU, N. SIPOŞ

Dispositifs pour établir automatiquement le point final lors de la détermination de l'eau par la méthode Karl Fischer.. 633

R. NUŢIU, A. BÖKÉNY

Une méthode nouvelle pour l'analyse de l'acide thioxiglycolique, dithidiglycolique et de leur mélange 637

BRÈVES COMMUNICATIONS

D. AXENTE

L'obtention de l'oxyde d'azote au laboratoire 592

S. APOSTOLACHE

Nomogramme des indices de corrosion en échelles conventionnelles 595

G. OSTROGOVICH, R. VIDAC, E. CĂTĂLINA

La préparation de la méthylène-diurée. et du 1,5 méthylènebiuret (2,4-dioxohexahydro-s-triazine) 606

A. TURUTA, T. CRIŞAN, M. PAL

Méthode complexonométrique pour la détermination du phénylacétylène du styrène 628

I. V. Nicolescu, O. Şerban **L'étude des centres actifs des catalyseurs oxydes-acides par des méthodes spectrales IR et RFP**

Les études en IR et RFP portant sur la chimie de la surface des oxydes solides acides, alumino-silices, γ et η-alumine, zéolithes ont révélé l'existence d'au moins quatre espèces de centres structuraux et électroniques différents: 1) centres acides Brönsted classiques; 2) centres Lewis classiques accepteurs de doublets électroniques; 3) centres bases Lewis aux doublets électroniques libres; 4) centres donneurs ou accepteurs qui engendrent, par une interaction minoélectronique avec des réactants adsorbés, des ions paramagnétiques négatifs ou positifs.

Rev. Chim. **20**, 1969, nr. 10, p. 585
C.D. 66.097.3: 543.422.4

O. Maior: **Dérivés de la classe de la phénoxatiine. Synthèses à base de 2-méthyl-3-chloreméthylphénoxatiine**

Par la chloreméthylation de la 2-méthylphénoxatiine on obtient la 2-méthyl-3-chloreméthylphénoxatiine L'oxydation de la 2-méthyl-3-chlore-méthylphénoxatiine à l'eau oxygénée, en acide acétique glacial conduit au 2-méthyl-3-chloreméthylphénoxatiine-10,10-dioxyde.
L'oxydation de l'atome de soufre en position 10 du noyau phénoxatiinique dans certains composés décrits par l'auteur, a comme effet de diminuer de façon marquante l'activité antimicrobienne.

Rev. Chim. **20**, 1969, nr. 10, p. 593
C.D. 615.7

N. Popovici: **Engrais phosphatés et engrais composés**

La première partie de l'article présente le niveau et les prespectives de la production mondiale de phosphates naturels qui assurent la base des matières premières à l'industrie des engrais.
Les tendances et l'orientation de la production mondiale et roumaine, en ce qui concerne les assortiments d'engrais phosphatés y sont également discutées. On présente ensuite une modalité d'interpréter l'efficacité de l'utilisation des engrais en agriculture et l'évolution de la production d'engrais phosphatés en République Socialiste de Roumanie, jusqu'en 1972. On passe en revue les possibilités technologiques actuelles de transformer les phospates naturels en engrais et on présente les principales caractéristiques des technologies appliquées dans ce pays. Il est procédé ensuite à une analyse de l'influence économique de l'utilisation de l'acide sulfurique dans l'industrie des engrais et on présente le tableau des procédés à base d'acide azotique utilisés sur le plan mondial pour la décomposition des phosphates naturels

Rev. Chim. **20**, 1969, nr. 10, p. 597
C.D. 661.63(09)

I. Peteu: **Epuration de la saumure dans l'industrie de la soude**

On indique les facteurs et les conditions qui influencent l'opération de purification de la saumure dans 'industrie de la soude et la manière dont il faut interpréter ces données en vue de la détermination de l'appareillage.

Rev. Chim. **20**, 1969, nr. 10, p. 607
C.D. 661.321.1

S. Lică: **Sur l'utilisation des amalgames alcalins dans les accumulateurs électriques**

L'article concerne l'utilisation des amalgames LiHg, KHg_2 et $NaHg_2$ dans les accumulateurs électriques. On a réalisé des accumulateurs formés de Hg XOH Ag (Ni). Le principe de fonctionnement est semblable à celui des piles de concentration. Les amalgames sont formés à l'anode pendant le chargement de la cellule, en fonction de l'hydroxide utilisé. Les tensions électromotrices des cellules qui utilisent des cathodes en argent sont dans l'ordre des amalgames: la cellule LiHg LiOH 40% AgO a $E^\circ = 2{,}705$ V. La cellule KHg_2 KOH 40% AgO a $E^\circ = 2{,}435$ et la cellule $NaHg_2$, NaOH 40% AgO a $E^\circ = 2{,}300$ V. Le plus grand courant de courtcircuit est celui de la cellule qui utilise KHg_2 et est égal à: $i_{sc} = 2{,}50$ Amp. La plus grande stabilité dans le temps est offerte par la cellule qui emploie l'amalgame de sodium.

Rev. Chim. **20**, 1969, nr. 10, p. 609
C.D. 661.321.1

M. Ionescu-Bălceşti: **L'optimisation des installations pétrochimiques aux multiples stades interconnectés par programmation dynamique.**

L'article présente le principe d'application de la programmation dynamique à l'optimisation d'une installation pétrochimique à plusieurs stades interconnectés, incluant aussi des recyclages. On indique les relations récurrantes générales et celles pour les outillages clefs (appareil de réaction, de séparation par transfert de masse et transfert de chaleur) et on exemplifie l'application de la méthode sur un agrégat pour la désalkylation catalytique du toluène. On présente les résultats des calculs pour les étapes principales d'optimisation et la décision optimum obtenue sur la base de ceux-ci.

Rev. Chim. **20**, 1969, nr. 10, p. 613
C.D. 665.65.09: 012.122

I. V. Nicolescu și Olga Șerban

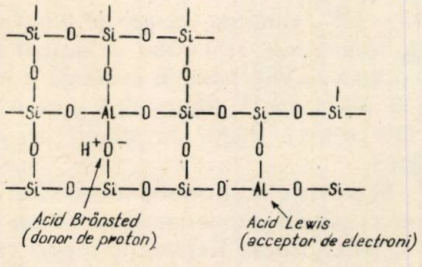
MAGYAR MŰSZAKI KÖNYVTÁR ÉS DOKUMENTÁCIÓS KÖZPONT 1883

STUDIUL CENTRILOR ACTIVI AI CATALIZATORILOR OXIZI-ACIZI PRIN METODE SPECTRALE: IR și REP

Catalizatorii acizi solizi prezintă o deosebită importanță în industria petrolieră și petrochimică și, în special, în procesele industriale de cracare, izomerizare, polimerizare, ciclizare sau se utilizează drept suport la prepararea catalizatorilor bifuncționali și, îndeosebi, a catalizatorului pentru reformarea benzinei.

Dintre aceștia cei mai importanți sînt: alumina (γ sau η), alumosilicea, zeoliții sintetici, silice- oxid de zirconiu.

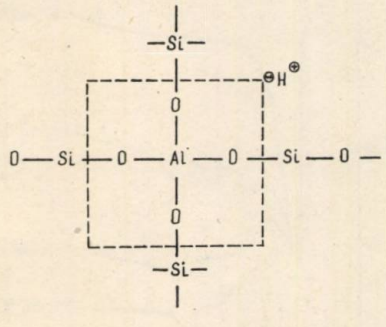
O clasificare cu totul generală consideră că centrii activi ai acestor catalizatori se grupează în [1—9]: centrii protonici (Brönsted) și aprotonici (Lewis), ca în schema generală:



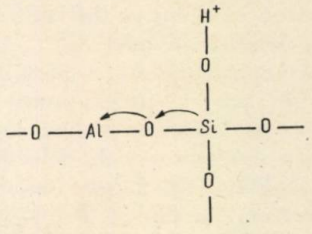
Prezența protonului sau a hidrogenului mobil de pe suprafață generează centrii acizi de tip Brönsted.

În cazul alumosilicei, această aciditate protonică ar proveni prin tetracoordinarea ionului de aluminiu sub influența siliciului.

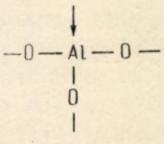
Excesul de sarcină negativă care rezultă este neutralizat de un proton mobil, care nu intră în compoziția grupei hidroxil [10]:



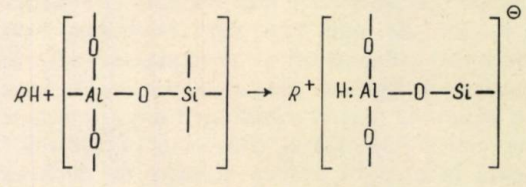
După alți autori, pentru formarea protonului mobil nu este obligatorie tetracoordinarea aluminiului [11]; protonul poate proveni din hidroxidul grupelor silanol, iar mobilitatea lui poate să apară ca rezultat al deplasării electronice de la grupa silanol superficială la aluminiu:



Aciditatea de tip Lewis poate fi cauzată de o specie de atomi de aluminiu tricoordinați, din stratul superficial, care se comportă ca acceptori ai unei perechi de electroni, ca, de exemplu:



Deci, se poate considera că, pentru unele reacții, centrul catalitic activ al alumosilicei poate fi protonul [12—18], iar pentru alte reacții — aluminiul, cu un deficit al unei perechi de electroni. După autorii menționați, un astfel de atom de aluminiu ar avea o cifră de coordinație 3. Cifra de coordinație 4 s-ar realiza la interacțiunea moleculelor de reactant cu acest aluminiu superficial. Dacă reactantul este un alcan, atunci catalizatorul va genera ionul de carboniu, intermediar în procesul de cracare catalitică:



Această schemă explică bine inițierea reacțiilor de cracare catalitică a alcanilor.

Este interesant faptul că s-a reușit să se precizeze unele concordanțe între proprietățile catalizatorilor acizi Lewis activi în cataliza omogenă și catalizatorii acizi solizi activi în cataliza eterogenă.

Studiindu-se acțiunea catalitică a ionilor metalici în cataliza omogenă și urmărindu-se relațiile dintre mărimea e/r (e = sarcina ionului, r = raza), stabilizarea energiei prin cîmpul cristalin cît și dimensiunile lor pur geometrice s-a ajuns la concluzia că ionii mici formează complecși mult mai stabili cu liganzii mici, cei mari cu liganzii mari.

De asemenea, s-a arătat că ionii metalici sînt acizi mult mai tari în complecșii tetraedrici decît în cei octaedrici, din cauza unei ecranări mai mici a sarcinii [19].

Deci, ionii metalici vor cataliza reacțiile în condițiile formării unei legături intracomplexe.

Extinzîndu-se regulile găsite pentru ionii în soluție și la ionii de pe suprafața corpului solid, s-a stabilit că adsorbția cît și activitatea catalitică a acestor ioni sînt determinate de aceiași factori: dimensiunile lor, valoarea raportului e/r, energia de stabilizare prin cîmp cristalin și variația acidității. De asemenea, activitatea catalitică poate fi condiționată atît de cifra de coordinație cît și de gradul neidentic de ecranare. Această observație duce la ipoteza că activitatea catalitică poate fi influențată și de poziția ionilor din rețeaua oxidului pe diferite fețe ale cristalului. Ionii cu dimensiuni mici Si^{4+}, Al^{3+} puternic ecranați de atomi mari și de grupe mari, ca O^{2-}, OH^- vor fi accesibili pentru interacțiunea cu liganzii adsorbiți numai pe fețele de ordine superioară sau în prezența unui număr mare de defecte structurale.

Existența acidității tip Lewis (acceptor al unei perechi de electroni) și de tip Brönsted (donor de protoni) a fost pusă în evidență prin metode chimice, dar mai ales prin metode spectrale.

1. Studiul centrilor acizi ai catalizatorilor oxizi prin spectroscopie IR

De obicei, suprafața catalizatorilor oxizi-acizi (alumosilicea, alumina) este hidratată sau hidroxilată fie datorită reacției cu soluțiile apoase folosite la preparare, fie datorită reacției cu apa atmosferică.

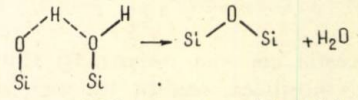
Deci, a apărut interesant să se studieze prin spectroscopie IR sistemele de tip oxid/apă [20], adică grupele hidroxil de pe suprafață. În spectrul de absorbție IR al oxizilor apar benzi de combinație, ca urmare a cuplării vibrației de valență ∂_{OH} cu vibrațiile rețelei. Cuplarea aceasta este concretizată atît prin formarea punților de hidrogen de tipul O—H . . . . . O cît și prin legarea atomului de oxigen al grupei hidroxilice la un atom al rețelei, de obicei metal. Grupele hidroxil dau o bandă de absorbție ∂_{OH} caracteristică la 3 600 cm^{-1}.

În cazul formării legăturilor de hidrogen, banda de valență caracteristică hidroxidului este deplasată către lungimi de undă mai mari. Formarea legăturii de hidrogen influențează și vibrațiile de deformare. Dacă această legătură este mai puternică, legătura dintre atomii de oxigen și hidrogen din grupa hidroxil devine mai rigidă. Ca o consecință a acestui fapt, frecvența la care va apărea vibrația de deplasare a hidroxilului va fi mai înaltă, deci deplasarea benzii corespunzătoare vibrației de deformare apare către lungimi de undă mai mici, respectiv 1 200—1 700 cm^{-1}.

Frecvența de deformare ∂_{OH} mai depinde de tăria legăturii de hidrogen formate și de mărimea fracțiunii covalente corespunzătoare legăturii X — OH [21].

Glemser și Hartert [22] au stabilit un criteriu spectroscopic pentru deosebirea apei adsorbite de grupele OH ale suprafeței. Ei au arătat că apa adsorbită prezintă o bandă de adsorbție în regiunea 1 630 cm^{-1}, care se datorește vibrației de deformare, și alta la aproximativ 3 450 cm^{-1}, care se datorește vibrației de întindere. Mai tîrziu, Davîdov și colaboratorii [23], utilizînd spectroscopia IR, au reușit să diferențieze grupele OH de pe suprafață, libere și legate, de cele structurale. Autorii au arătat că hidroxidul liber de pe suprafață prezintă o bandă de absorbție la aproximativ 3 750 cm^{-1}, datorită vibrației de întindere, pe cînd hidroxilii angajați în punți de hidrogen prezintă o absorbție la aproximativ 3 350 cm^{-1}. Valoarea raportului dintre hidroxilii liberi și cei legați [24] depinde mai ales de temperatura și de timpul de activare termică. Temperatura ridicată și timpul îndelungat de activare scad mult concentrația hidroxililor angajați în legăturile de hidrogen față de cea a hidroxililor liberi.

Acest lucru a fost explicat [25, 26] prin aceea că grupele hidroxil angajate în legături de hidrogen sînt mai susceptibile la activare termică, putînd fi ușor îndepărtați ca apă după schema (1), cînd se formează legături Si — O — Si:



(1)

Marcova [27] pune în evidență în spectrul IR al alumosilicei trei maxime de absorbție la 3 765, 3 650 și 3 550 cm^{-1}.

Primul maxim este atribuit grupelor de silanoli liberi, al doilea grupelor hidroxilice situate în interiorul solidului, iar al treilea grupelor OH legate sau moleculelor de apă.

Basila [28], studiind un gel de alumosilice cu 25% Al_2O_3 deshidratat, rehidratat și încălzit la 500°C în oxigen și apoi în vid, pune în evidență o bandă de absorbție la 3 475 cm^{-1} relativ fină, care o atribuie grupelor OH libere, legate de atomii de siliciu ai grupei silanol.

M. V. Mathieu și colaboratorii [29], studiind evoluția spectrelor IR ale alumosilicei cu un conținut de 13—25% Al_2O_3 (firma Ketjen), în raport cu temperatura de deshidratare, arată că alumosilicea prezintă grupe Si — OH analoge celor ale grupelor de silice și în plus mai conține și grupe Al — OH.

Vibrațiile grupelor OH interne din gelurile de silice dau un maxim larg de absorbție către 3 650 cm^{-1}, iar vibrațiile grupelor Al — OH din alumosilice generează mai multe benzi între 3 600 și 3 700 cm^{-1}, după cum rezultă din figura 1.

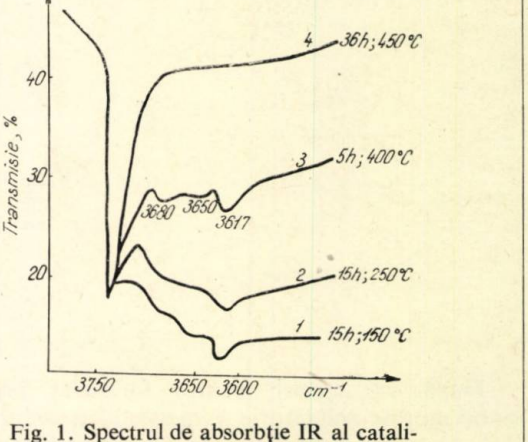
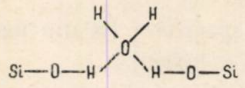


Fig. 1. Spectrul de absorbție IR al catalizatorului de alumisilice (25% Al_2O_3) [29].

Prin tratament termic la vid, la temperaturi mai mari de 400°C și timp îndelungat, dispar benzile de absorbție sub 3 700 cm^{-1} (proba nr. 4).

În ceea ce privește prezența apei pe suprafață, Jdanov [30] consideră că aceasta se absoarbe de preferință pe perechile de grupe OH ale silanolilor:



Fripiat [30] este de aceeași părere. El arată că moleculele conținînd oxigen, deci atomi cu două perechi de electroni neparticipanți, se pot adsorbi de preferință pe centrii formați de doi hidroxili, în timp ce moleculele de tipul amoniacului (azotul avînd o singură pereche de electroni neparticipanți) vor prefera hidroxilii izolați. În modul acesta se poate preciza existența hidroxililor vecini și izolați de pe suprafața catalizatorului. Din cele menționate rezultă că moleculele capabile să formeze punți de hidrogen se vor adsorbi preferențial pe grupele OH de pe suprafața catalizatorului.

Cercetări referitoare la influența tratamentului termic asupra dehidroxilării alumosilicei au fost efectuate și în laboratorul de chimie tehnologică — Universitatea București.

Prin tratamentul termic, la temperaturi cuprinse între 500 și 800°C, al catalizatorului industrial de cracare catalitică UOP, cu 25% Al_2O_3, s-au obținut probele ale căror spectre IR sînt redate în figurile 2—5.

În figurile 2 și 3 s-a reprezentat spectrul IR al probelor de alumosilice în domeniul de absorbție 700—1 000 și 1 100—1 200 cm^{-1}.

Se observă absorbția caracteristică structurii rețelei de SiO_2. Prin tratamentul termic al alumosilicei de la 500—800°C această rețea nu se modifică.

Spectrele IR din figurile 4 și 5 se caracterizează prin banda de absorbție de la 1 630 cm^{-1} și banda puternică din regiunea 3 200—3 800 cm^{-1}.

Aceste benzi corespund vibrațiilor specifice de deformare a apei moleculare și, respectiv, vibrațiilor hidroxililor liberi și legați prin punți de hidrogen, cît și vibrațiilor de întindere simetrică și antisimetrică a moleculelor de apă adsorbite fizic pe suprafață. În urma tratamentului termic la temperaturi mai mari de 600°C, aceste benzi dispar treptat. Se elimină apa și hidroxilii superficiali, formîndu-se o rețea condensată. Aceasta poate fi pusă în legătură cu micșorarea acidității Brönsted și apariția centrilor acceptori sau cu dublete electronice libere.

Prin dezvoltarea cercetărilor în IR s-au studiat speciile adsorbite pe suprafață și în special ale reactanților cu dublete electronice libere cît și ale acceptorilor de protoni. S-au adus astfel precizări cantitative asupra naturii și genezei centrilor activi de pe suprafața alumosilicei și a aluminei [31—37].

2. Studii IR referitoare la speciile rezultate prin adsorbția amoniacului și a piridinei pe alumosilice

Adsorbția NH_3 pe un catalizator de alumosilice poate pune în evidență atît centrii acizi Lewis cît și Brönsted.

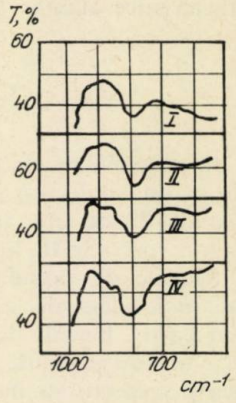


Fig. 2. Spectrele IR ale alumosilicei U.O.P activată termic în regiunea 700—1 000 cm^{-1}: I — 500°C; II — 600°C; III — 700°C; IV — 800°C.

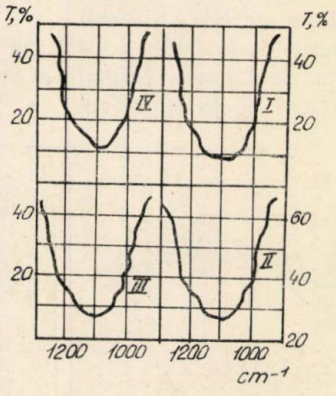


Fig. 3. Spectrele IR ale alumosilicei U.O.P. activată termic în regiunea 1 000—1 200 cm^{-1}: I — 500°C; II — 600°C; III — 700°C; IV — 800°C.

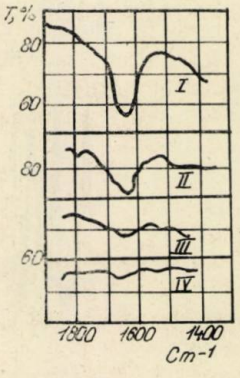


Fig. 4 Spectrele IR ale alumosilicei U.O.P activată termic în regiunea 1 400—1 800 cm^{-1}: I — 500°C; II — 600°C; III — 700°C; IV — 800°C.

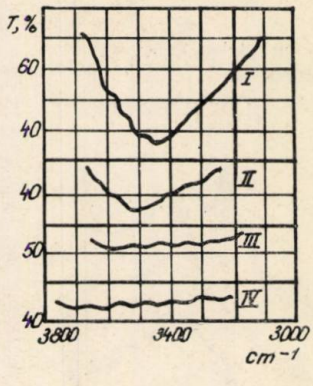
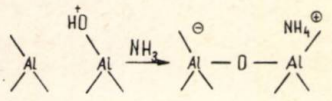


Fig. 5. Spectrele IR ale alumosilicei U.O.P activată termic în regiunea 3 400—3 800 cm^{-1}: I — 500°C; II — 600°C; III — 700°C; IV — 800°C.

Centrii acizi Lewis absorb NH_3 prin coordinarea electronilor neparticipanți ai atomului de azot, cu atomi de aluminiu tricoordinați și acceptori. Moleculele de NH_3 adsorbite pot produce un spectru IR asemănător cu cel al complecșilor de coordinație ai amoniacului cu ionii metalici.

Donarea protonilor de către centrii acizi Brönsted moleculelor de NH_3 adsorbite vor genera ionii de

amoniu după schema (2), iar spectrele IR vor fi caracteristice acestor specii:



(2)

În experienţele efectuate de Mapes şi Eischens [38] cu un catalizator de alumosilice activat la 500°C, timp de 72 de ore, înainte de absorbţia NH_3 s-au obţinut spectrele IR indicate în figura 6.

Speciile de suprafaţă dominate în acest spectru sînt moleculele de amoniac coordinate de centrii acizi Lewis. Benzile de adsorbţie de la 3 330 şi 1 640 cm^{-1} au fost atribuite modurilor de întindere asimetrică şi respectiv de îndoire ale NH_3 adsorbit.

Benzile mai puţin intense de la 3 120 şi 1 450 cm^{-1} au fost atribuite ionilor de amoniu formaţi cu H^+ sau cu moleculele de H_3O^+ de pe suprafaţă.

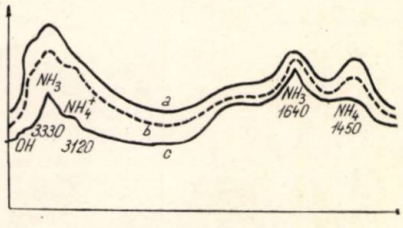


Fig. 6. Spectrul IR al NH_3 chemosorbit pe alumosilice uscată; b şi c după rehidratare [38].

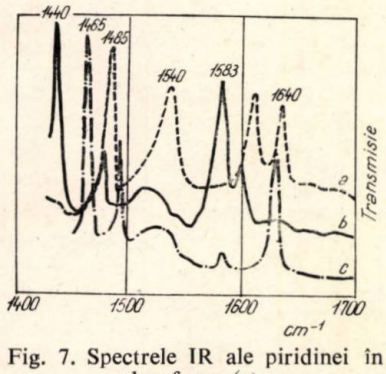


Fig. 7. Spectrele IR ale piridinei în cloroform (a);
$PyBH_3$ în cloroform şi Py HCl în cloroform (b, c) [39].

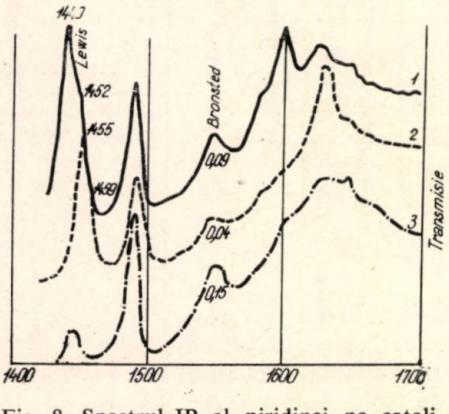


Fig. 8. Spectrul IR al piridinei pe catalizator de alumosilice:
1 — proba cu Py evacuată la temperatura camerei; 2 — după evacuare la 300°C; 3 — după adăugare de 0,05 moli H_2O [39].

În scopul detectării centrilor acizi Brönsted şi Lewis de pe suprafaţa oxizilor acizi [39] s-au studiat şi speciile formate prin adsorbţia piridinei.

În spectrele IR se poate deosebi uşor piridina coordinată în complecşi de tipul: P_y; BH_3, de spectrul ionului de piridiniu, care se formează prin acceptarea protonului de pe suprafaţă.

Examinarea spectrelor IR din figurile 7 şi 8 duce la următoarele concluzii:

— piridina este legată prin legături de hidrogen cu grupele OH de pe suprafaţă, şi nu coordinată cu centrii acizi Lewis;

— deoarece banda de la 1 540 cm^{-1}, care este caracteristică ionului de piridiniu, nu apare în spectrul piridinei adsorbite pe alumină, s-a făcut ipoteza că pe suprafaţa aluminei ar exista numai centrii acizi Lewis;

— intensitatea benzii IR a piridinei adsorbită pe alumosilice indică donarea unui proton de către centrii acizi Brönsted.

Se consideră că benzile de la 1 455—1 459 cm^{-1} în spectrul IR al piridinei adsorbite pe alumosilice indică prezenţa pe suprafaţa catalizatorului a centrilor acizi tip Lewis.

Tratamentul termic la temperaturi mai ridicate, deshidratarea puternică a alumosilicei fac să dispară în mare parte centrii care generează ionii de amoniu sau piridiniu. Este o indicaţie că aciditatea Brönsted se micşorează atunci cînd catalizatorul este pretratat la temperaturi peste 600°C, ceea ce a rezultat şi din spectrele IR din figura 4.

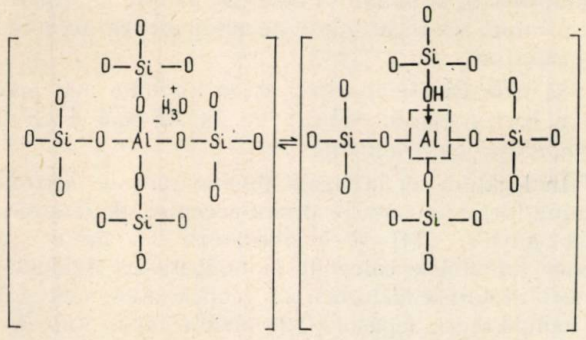
Diverşi autori [40] au arătat că benzile de la 1 500 şi 1 540 cm^{-1}, caracteristice centrilor protonici, apar numai atunci cînd adsorbţia piridinei se face pe catalizatori care sînt activi în reacţiile de cracare, ceea ce ar confirma existenţa unei relaţii dintre activitatea acestor catalizatori şi prezenţa centrilor protonici caracterizaţi prin spectrele IR.

Se menţionează că autorii citaţi cît şi alţi cercetători nu semnalează rolul şi contribuţia centrilor Lewis în raport cu reacţia complexă de cracare catalitică.

3. Scheme structurale ale fragmentelor active de pe suprafaţa alumosilicei

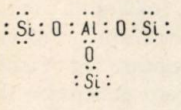
Rezultatele experimentale şi teoretice obţinute cu ajutorul spectroscopiei IR corelate cu studii rontgenografice au dus pe unii cercetători să formuleze o serie de modele ale structurii fragmentelor de pe suprafaţa alumosilicei, care cuprind centrii acizi Lewis sau Brönsted. De asemenea, cu această ocazie s-a sugerat şi posibilităţile de formare a acestor centri prin reacţia de eliminare de apă sau prin restructurări, datorită tratamentelor termice diferite sau raportului diferit dintre Al/Si [41,42] din compoziţia catalizatorilor. Fragmentul structural al alumosilicei cu un conţinut în Al_2O_3 sub 33% se caracterizează prin prezenţa aluminiului tetraedric, indiferent de

gradul de hidratare al suprafeței, structura „A" din schema (B):



Structura A Structura B

Formarea protonului care compensează sarcina aluminiului substituit izomorf în rețeaua silicei poate fi explicată și prin simetria electronică a structurii de mai jos, care impune deplasarea unei perechi de electroni de la legătura Al:O către atomii de siliciu vicinali [43].



Ionul de aluminiu devine astfel parțial pozitiv și va extrage un ion OH^- din molecula de apă adsorbită și ionizată, H^+ mobil rămîne pe suprafața catalizatorului.

Prin deshidratare la temperaturi moderate, structura „A" se transformă într-o structură B, care conține grupări de tip acid Lewis, aluminiu acceptor.

În sprijinul acestei ipoteze, se consideră că aluminiul tetracoordinat înconjurat de tetraedrii de siliciu nu este influențat de conținutul de apă pentru o compoziție de Al_2O_3 sub 33%. Totuși este greu de acceptat că protonul de compensare a sarcinii sau hidroxilul din structură se va menține în exteriorul rețelei la temperatură înaltă. Deci, transformarea structurii A în B se pare că intervine după îndepărtarea apei.

Grupările Brönsted pot fi asociate cu structura A, pe cîtă vreme grupările Lewis, generate prin îndepărtarea apei, vor fi atribuite structurii B. Aceasta este în concordanță și cu transformarea reversibilă a grupărilor Lewis în grupări Brönsted la rehidratare pentru probele bogate în siliciu, după cum a arătat Basila și colaboratorii [44].

Siliciul din structura alumosilicei poate, în anumite condiții, ca, de exemplu, concentrații mari de alumină sau temperaturi ridicate de activare (peste 700°C), să genereze centrii acceptori similari cu centrii acizi Lewis.

Datorită electronegativității sale mai mari, siliciul acceptor rezultat este un acid Lewis mai tare decît aluminiul acceptor.

Din analiza și discuțiile prezentate rezultă destul de convingător că pe suprafața alumosilicei, parțial sau puternic deshidratată, pot exista mai multe categorii de centri acizi. Practica experimentală a arătat că catalizatorii oxizi-acizi sînt activi în cel puțin cinci procese fundamentale: cracare, izomerizare, ciclizare, polimerizare, alchilare.

Este dificil a lega aceste cinci funcții active ale acestor catalizatori numai de cele două tipuri de aciditate după concepția clasică.

Aceste observații au determinat dezvoltarea cercetărilor referitoare la natura diferențiată a acestor centri activi.

Cercetări cu ajutorul RMN și al rezonanței electronoparamagnetice încearcă să aducă unele completări în această problemă.

4. Studiul centrilor acceptori-donori ai catalizatorilor oxizi-acizi prin metoda REP

Studiile care privesc natura ionilor care se formează pe suprafața catalizatorilor solizi prin chemosorbția diferiților reactanți donori sau acceptori prezintă din ce în ce mai mult interes, pentru înțelegerea proprietăților și a genezei centrilor activi ai catalizatorilor solizi. Eventual, astfel de cercetări pot da și informații asupra complecșilor activi intermediari ai reacțiilor de pe suprafață.

Catalizatorii acizi-solizi, alumina, alumosilicea, zeoliții sintetici, specifici reacțiilor catalitice de tip heterolitic, se pretează cel mai bine acestor cercetări, datorită faptului că suprafața activă are un caracter bipolar, adică conține centri cu proprietăți acceptoare sau donoare de electroni cît și donoare de protoni.

În cazul cînd pe suprafața acestor catalizatori se absorb, în anumite condiții, substanțe puternic electrofile (acceptoare), ca de exemplu: tetracianoetilena (TCNE), trinitrobenzen (TNB), chinone sau substanțe puternic donoare de electroni, perilena, antracenul sau benzidina, difenilbenzidina (DFB), atunci pe suprafață se formează radicali ioni paramagnetici colorați și decelabili prin metoda REP [45]. Acești radicali ioni paramagnetici pot fi pozitivi sau negativi. Cînd complexul se formează între un donor puternic cu potențial de ionizare mic și un acceptor oarecare sau între un acceptor puternic (afinitate electronică mare) și un donor oarecare, se produce un transfer total al unui electron de la donor la acceptor și se formează pe suprafață un radical ion pozitiv chemisorbit după schema:

$$D \rightarrow [\text{Cat } \widetilde{A}] \rightleftarrows \left[\overset{\text{complex para magnetic}}{(+)} \right] \rightleftarrows \widetilde{D} \rightarrow [\text{Cat } A]$$

unde:

D reprezintă un reactant puternic donor;

$\widetilde{D}$ — un reactant donor oarecare;

A — un centru catalitic puternic acceptor;

$\widetilde{A}$ — un centru catalitic acceptor oarecare.

Radicali ioni negativi se vor forma prin transferul unui electron de la centrii donori ai catalizatorului către reactantul acceptor adsorbit după schema:

$$[\text{Cat } \widetilde{D}] \rightarrow A \rightleftarrows \left[\overset{\text{complex para magnetic}}{(-)} \right] \rightleftarrows \widetilde{A} \rightarrow [\text{cat } D]$$

Metoda REP oferă posibilitatea determinării numărului de spini impari într-un caz și altul și astfel furnizează indicații asupra caracterului polar sau bipolar al suprafeței catalizatorilor și, de asemenea, asupra preponderenței centrilor donori sau acceptori.

Corelarea între numărul de spini impari, numărul de centri activi și activitatea catalizatorilor în reacții specifice nu a dus pînă acum la concluzii certe; se descriu cazuri oarecum particulare.

Astfel, Pink și colaboratorii [46] au arătat că prin adsorbția perilenei pe alumină, calcinată între

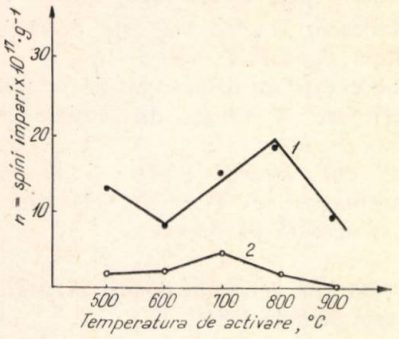


Fig. 9. n-Al_2O_3. Concentrație în radicali paramagnetici, în raport cu temperatura de activare.

1 – [TCNĖ$^+$]; 2 – [DFB$^-$]. [57].

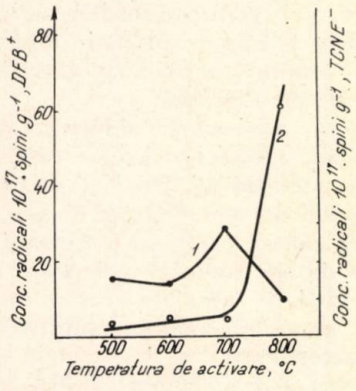


Fig. 10. Al_2O_3—SiO_2 (U.O.P). Concentrația în radicali para-magnetici în raport cu temperatura de activare:

1 – [TCNĖ$^-$]; 2 – [DFB$^+$].

500 și 900°C, în prezența oxigenului, se formează un complex colorat și paramagnetic, caracteristic radicalului pozitiv de perilenă.

În acest caz se apreciază că centrii acceptori ai aluminei sînt mai slabi decît ai alumosilicei pe care se formează direct radicalul ion paramagnetic de perilenă [47, 48], fără intervenția oxigenului.

F l o c k h a r t și colaboratorii [49, 50] arată că absorbția tetracianoetilenei (TCNE) pe alumină duce la formarea radicalului negativ (TCNE).

Acești autori au arătat, de asemenea, că activitatea redox a catalizatorilor de alumină și alumosilice depinde în mod esențial de temperatura de activare a probei și într-un grad mai mic de timpul de activare.

T u r k e v i t s c h și colaboratorii [51] au efectuat un studiu pe zeoliți decationizați și au emis ipoteza că electronii donorului sînt reținuți în „trape adînci de electroni", care se formează pe suprafață prin deshidratarea catalizatorilor.

M u h a [52], studiind spectrele REP ale radicalilor cationici formați prin adsorbția pe alumosilice a hidrocarburilor aromatice polinucleare sau a unor analogi deuterați, arată că radicalii cationici sînt destul de mobili și nu se formează în mod obligatoriu prin interacțiune cu centrii activi specifici unor anumite reacții catalitice.

H a l l și D o l l i s h [53], făcînd un studiu în legătură cu chimia formării radicalilor pozitivi pe alumosilicați, au arătat în mod just că este improbabil ca protonii catalizatorului să acționeze ca acceptori de electroni.

Se pare că alumosilicea are o abilitate mai mică de a forma anioni radicali cu TCNE sau TNB în comparație cu γ-alumina.

În legătură cu influența temperaturii de activare asupra formării centrilor donor-acceptori de electroni, N a c a c h e [54] și colaboratorii au arătat că, pentru aluminele calcinate la temperaturi moderate, centrii donori se identifică cu grupele Al — OH^-, iar la temperaturi depășind 500—600°C apar ioni Al^+ acceptori și Al — O^- donori de electroni.

P r e t t r e și colaboratorii [55], studiind spectrele REP ale alumosilicei iradiate cu radiații γ, menționează relația dintre concentrația în centri paramagnetici, aluminiu tetracoordinat asociat cu H^+ și activitatea în reacția de dezalchilare a izopropilbenzenului.

H o d g s o n și R a l e y [56] pun în evidență, prin metoda REP, existența mai multor tipuri de centri acizi pe suprafața alumosilicei, cu afinități diferite pentru acceptare de electroni cît și pentru donare de protoni sau acceptare de ioni de hidrură.

Aceste rezultate au fost obținute prin cercetarea activității catalizatorului în raport cu reacția de polimerizare, alchilare și de descompunere a pival-aldehidei.

Studii în legătură cu proprietățile donor-acceptoare ale aluminelor s-au elaborat și în laboratorul nostru [57], determinîndu-se concentrația în centri paramagnetici pe diverse sorturi de alumine și alumosilice, în funcție de temperatura de calcinare.

S-au semnalat, de asemenea, și unele corelații între concentrația centrilor paramagnetici negativi sau pozitivi și activitatea aluminei în reacții de deshidratare a alcoolilor, izomerizarea butenelor și ciclohexenei [58].

Astfel, concentrația în centri donori (adsorbție de TCNE) sau acceptori (adsorbție de DFB), care formează specii paramagnetice, prin cedare sau acceptare monoelectronică, în raport cu temperatura de activare termică a η-aluminei preparate după metoda indicată [58], rezultă din figura 9 și a alumosilicei U.O.P. cu 25% Al_2O_3, din figura 10.

Viteza maximă de formare a ionilor radicali cu concentrațiile maxime de spini impari determinate prin metoda REP variază diferențiat în raport cu temperatura de activare, respectiv cu transformările fizice și chimice care le suferă stratul superficial cît și rețeaua cristalină a catalizatorului. Se remarcă o diferențiere între variația concentrației în ioni radicali de pe suprafața aluminei și a alumosilicei și, îndeosebi, a centrilor acceptori care generează pe suprafață ioni radicali pozitivi [DFB^+].

Este necesar să facem distincția între procesul de formare a complecșilor cu transfer de sarcină, cu participarea dubletului electronic cu spin cuplat, donor-acceptor, de tip acid Lewis și procesul cu transfer de un singur electron, care formează radicali ioni paramagnetici [45]. Prin lucrări viitoare urmează

a se preciza dacă centrii acceptori de o pereche de electroni, acizi Lewis clasici pot acționa și ca centri de oxidare, acceptînd un electron de la moleculele organice care se adsorb, transformîndu-le în cation radicali, sau că centrii de pe suprafața aluminei sau a alumosilicei care generează ioni radicali paramagnetici sînt complet diferiți de centrii acizi clasici.

Problema este dificilă, fiindcă, după cum am văzut, cu ajutorul metodelor chimice și spectrale (IR; REP) s-a semnalat prezența a cel puțin patru specii de centri pe suprafața catalizatorilor oxizi-acizi:

— centri acizi Brönsted clasici;

— centri acizi Lewis clasici, acceptori de dublete electronice;

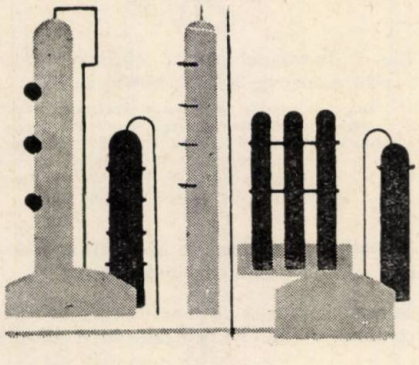
— centrii baze Lewis, cu dublete electronice libere;

— centrii acceptori sau donori monoelectronici, care generează ioni paramagnetici negativi sau pozitivi.

Interacțiunea dintre aceste specii energetice ale suprafeței și mecanismul activării moleculei de reactant, cu formarea complexului activ, reactant-catalizator, sînt probleme care vor trebui lămurite în viitor.

Bibliografie

1. Nicolescu, I. V. „Criterii teoretice pentru aprecierea activității și alegerea catalizatorilor solizi." Seminar de cataliză eterogenă, București 1–15 sept. 1968, p. 33.
2. Ignatieva, L. A. și Halikova, R. H. În: J. Prikl – Sp. 5 nr. 5, 1966, p. 642.
3. Sidorov, A. N. În: J. fiz. him. **30**, 1956, p. 955.
4. Sidorov, A. N. În: Opt. i spektroskop. **8**, 1960, p. 806.
5. Kalividze, V. I., Ievskaia, N. M., Egorova, T. S., Kiselev, V. F. și Sokolov, N. D. În: Kin. i Kataliz, **3**, 1962, p. 91.
6. Ignatieva, L. A. În: D.A.N. S.S.S.R. **163**, nr. 2, 1965.
7. Ignatieva, L. A., Tumanova, L. A. și Akimova, N. V. În: J. Prikl. – Sp., **2**, 1965, p. 331.
8. Krilov, O. V., Kusierov, M. E. și Fokina, E. A. În: Neftehimiia, **2**, 1962, p. 697.
9. Topcieva, K. V. și Moskovskaia, J. F. În: D.A.N. S.S.S.R., **123**, 1958, p. 891. R. Coughlin, În: Ind. Eng. Chem. **59**, nr. 9, 1967, p. 45.
10. Trambouze, Y., Perrin, M., Weill, J. L., Borthomeuf, D. și Prettre, M. Actès du deuxiéme congrès international de catalyse 1961, Paris, **I**, p. 1 313.
11. Chapman, I. D. și Hair, M. L. Proceeding of the III International congress on catalysis 1964, **I**, Amsterdam, 1965, p. 396.
12. Miserov, K. G. În: Usp. Him. **22**, 1953, p. 279.
13. Hansford, R. C. Advances in Catalysis **IV**, 1952, p. 1.
14. Danforth, J. D. Advances in Catalysis, **IX**, 1957, p. 556.
15. Haldeman, R. J. și Emmett, P. H. În: J. Am. Chem. Soc., **78**, 1956, p. 2 917.
16. Turkevich, J., Nozaki, F. și Stamires, D. Proceedings of the III international Congress on Catalysis (1964), **1**, Amsterdam 1965, p. 586.
17. Leftin, H. P. și Hall, W. E. Actès 2 Congrès International de Catalyse Paris, 1961, p. 1 353.
18. Leftin, H. P. și Herman, E. Proceedings of the III International Congress on Catalysis (1964) **2** Amsterdam 1965, p. 1 064.
19. Krilov, O. V. Kataliz nemetalmi Leningrad, 1967, p. 73.
20. Glemser, O. În: Angew. Chem., **73**, nr. 24, 1961, p. 285.
21. Hartert, E. și Glemser, O. În: Z. Elektrochem., **60**, 1956, p. 746.
22. Glesmer, O. și Hartert, E. În: Z. Anorg. Allgend. Chem., **283**, 1956, p. 111.
23. Davîdov, O. și Kiselev, A. V. În: J. fiz. him., **37**, 1963, p. 2 593. Davîdov, O. Kiselev, A. V. și Suravlev, L. T. În: Trans. Faraday Soc., **60**, 1964, p. 2 254.
24. Fripiat, I. J. și Uytterhoeven, J. În: J. Phys. Chem., **66**, 1962, p. 800.
25. Mc Donald, R. S. În: J. Phys. Chem., **62**, 1958, p. 1 168.
26. Roev, L. M. Filimonov, V. F. și Terenin, R. N. În: Optika i Spektroskopia, **4**, 1958, p. 328.
27. Markova, Z. A. În: Kin. i Kataliz, **2**, 1961, p. 435.
28. Basila, M. R. În: J. Phys. Chem., **35**, 1961, p. 1 151.
29. Pichat, P., Kermarec, J., Fraissard, J. și Mathieu, M. În: Bull. Soc. Chim. Fr., **11**, 1966, p. 3 652.
30. Jdanov, S. P. În: J. fiz. him., **32**, 1958, p. 699. Fripiat, I. J., citat din „Infrared Spectra of Adsorbed species" de L. H. Little. Acad. Tress. London, New-York.
31. Maso Sato, Tatsumi Kanbayashi, Norio Kobayashi și Yoshitsugu Shima În: J. Catalysis, **7**, nr. 4, 1967, p. 342.
32. Cant, N. W. și Little, L. H. În: Canad J. Chem., **64**, 1964, p. 1 526.
33. Pliskin, W. A. și Eischens, R. P. În: J. Phys. Chem., **59**, 1955, p. 1 156.
34. Dunken, H. și Fink, P. În: Z. Chem., **11**, 1965, p. 432.
35. Pery, J. B. În: J. Phys. Chem., **231**, 1965, p. 220, 211.
36. Van Tongelen În: J. Catalysis, **5**, nr. 3, 1966, p. 535.
37. Dunken, H. și Fink, P. În Z. Chem., **12**, 1965, p. 471.
38. Mapes, J. E. și Eischens, R. P. În: J. Phys. Chem., **58**, 1964, p. 1 059.
39. Parry, E. P. În: J Catalysis, **2**, 1963, p. 371.
40. Ignatieva, L. A., Moskovskaia, I. F., Openheim, V. D., Spojakina, A. și Topcieva, C. V. În: Kin. i Kataliz, **IX**, nr. 1, 1968, p. 135.
41. Leonard, A., Suzuki, S. Fripiat, J. J. și Kimpe, C. D. În: J. Phys. Chem., **68**, 1964, p. 2 608.
42. Fripiat, J. J., Leonard, A. și Uytterhoeven, J. B. În: J. Phys. Chem., **69**, nr. 8, 1965, p. 3 274.
43. Wuithier, P. Le pétrole raffinage et génie Chimique, Paris, **I**, 1965, p. 718.
44. Basila, M. R., Kantner, T. H. și Rhee, K. H. În: J. Phys. Chem., **68**, 1964, p. 3 197.
45. Nacache, C. Catalyse au laboratoire et dans l'Industrie. Ed. Techniq. Paris, 1967.
46. Scott, J. A. N., Flockhart, B. D. și Pink, E. C. În: Proc. Chem. Soc., 1964, p. 139.
47. Rooney și Pink, R. C. În: Proc. Chem. Soc., **70**, 1961.
48. Brauwer, D. În: J. Catalysis, **1**, 1962, p. 372.
49. Flockhart, B. D., Naccache, C. Scott, F. A. N. și Pink, R. C. În: Chem. Commum. 1965, p. 238.
50. Flockhart, B. D., Uppal, S. S., Leith, I. R. și Pink, R. C. Al IV-lea congres de cataliză, Moscova, 1968 preprint.
51. Stamires, D. și Turkevitch, J. În: J. Am. Chem. Soc., **86**, 1964, p. 749.
52. Muha, G. În: J. Phys. Chem., **71**, 1967, p. 633, 640.
53. Hall, W. K. și Dollisch, F. În: J. Coll. Interf. Science, **26**, nr. 3, 1968.
54. Naccache, C., Kodratoff, Y., Pink, R. C. și Imelik, B. În: J. Chim. Phys. et de Phys-Chim. biologique, **63**, nr. 2, 1966, p. 341.
55. Vedeine, J., Barthomeuf, D., Dolmai, G., Trambouze, Y., Imelik, B. și Prettre, M. În: Compt. rend., **267**, seria C. nr. 2, 1968.
56. Hodgson, R. L. și Raley, J. H. În: J. Catalysis, **4**, nr. 6–11, 1965.
57. Terlecki, A., Nicolau, Cl., Cristea, Al., Angelescu Em. și Nicolescu, I. V. În: Rev. Roumaine Chimie, **13**, 1968, p. 997.
58. Nicolescu, I. V. Nicolescu. Al., Gruia, M., Terlecki, A., Dardan, M., Angelescu, Em. și Ionescu, A. Preprint nr. 78 „Al IV-lea Congres de cataliză, Moscova, 1968.



SCURTE COMUNICĂRI ★ ★ ★

D. Axente: **Obţinerea oxidului de azot în laborator**

În multe laboratoare, este necesară o sursă de oxid de azot pur, pentru studiul diferiţilor compuşi ai acestuia sau pentru utilizarea oxidului de azot în reacţii de sinteză, de schimb izotopic [1] etc. Metodele de preparare cunoscute [2, 8] folosesc reducerea compuşilor cu azot la oxid de azot în diferite sisteme de reacţie. În lucrare sînt prezentate trei instalaţii de acest gen, executate din sticlă Rozotherm şi tuburi de material plastic, rezistente la vid şi la acţiunea corosivă a oxizilor de azot. Instalaţiile au fost realizate de către autor, în laboratorul de separări izotopice al I.F.A., secţia Cluj, şi au constituit mijlocul de obţinere a oxidului de azot marcat cu ^{15}N, plecînd de la acid azotic, azotat de potasiu sau azotit de sodiu.

1. **Obţinerea oxidului de azot prin reducerea azotitului de sodiu cu sulfat feros**

Figura 1 prezintă instalaţia folosită în acest caz. În balonul *1* are loc reacţia

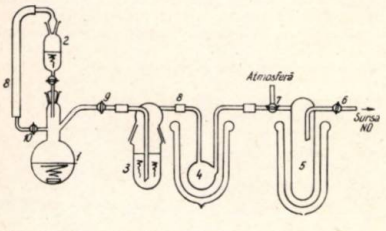


Fig. 1. Instalaţie pentru obţinerea NO prin reducerea $NaNO_2$ cu $FeSO_4$:

1 — balon de reacţie cu agitator electromagnetic; *2* — pîlnie picurătoare cu soluţie de $NaNO_2$; *3* — vas spălător cu H_2SO_4; *4* — trapă răcită cu gheaţă carbonică şi acetonă; *5* — trapă răcită cu azot lichid; *6, 9, 10* — robinete; *7* — robinet cu trei căi; 8 — tuburi de legătură din material plastic.

ntre soluţia de sulfat feros acidulată cu acid sulfuric (278 g $FeSO_4 \cdot 7H_2O$ + + 55 ml H_2SO_4 98% pentru un litru de soluţie apoasă) şi soluţia de 40% $NaNO_2$ alimentată din pîlnia *2*:

$$2NaNO_2 + 2FeSO_4 + 2H_2SO_4 = Fe_2(SO_4)_3 + 2NO + Na_2SO_4 + 2H_2O.$$

Oxidul de azot produs este impurificat cu mici cantităţi de $NO_2(N_2O_4)$, care sînt reţinute în vasul spălător *3* cu acid sulfuric concentrat. Urmele de NO_2, N_2O_3, vapori de apă etc. sînt reţinute în trapa *4*, răcită cu amestec de gheaţă carbonică şi acetonă (—80°C).

Oxidul de azot este prins în trapa 5, răcită cu azot lichid (—196°C). Cu primele cantităţi de oxid de azot obţinute se spală întreaga instalaţie, amestecul de gaze fiind eliminat în atmosferă prin robinetul *6*, pînă cînd în ultima trapă dispare complet coloraţia brun-roşcată, care se datoreşte urmelor de NO_2.

Cînd cantitatea de oxid de azot din trapa *5* este suficientă, se face legătura instalaţiei cu atmosfera, cu ajutorul robinetului *7*. Prin înlocuirea azotului lichid din vasul Dewar, cu gheaţă carbonică şi acetonă, oxidul de azot din trapa *5* se distilă, obţinîndu-se un curent puternic de gaz pur.

2. **Obţinerea oxidului de azot prin reducerea azotatului de potasiu sau a acidului azotic cu mercur**

Pentru obţinerea de mici cantităţi de oxid de azot cu un înalt grad de puritate, s-a folosit reducerea azotaţilor alcalini sau a acidului azotic, cu ajutorul mercurului, în prezenţă de acid sulfuric concentrat:

$$2HNO_3 + 3H_2SO_4 + 3Hg = 2NO + 3HgSO_4 + 4H_2O$$

$$2KNO_3 + 4H_2SO_4 + 3Hg = 3HgSO_4 + 2NO + K_2SO_4 + 4H_2O$$

În balonul de reacţie *1* (fig. 2) de capacitate 500 cm^3, se dizolvă 4 g azotat de potasiu recristalizat sau 3 ml HNO_3 67%, în 50 ml acid sulfuric 98%. După aţaşarea pîlniei picurătoare *2* se îngheaţă amestecul, introducînd balonul într-un vas Dewar cu azot lichid şi se videază întreaga instalaţie. Aerul din biureta de gaz *6* este eliminat, ridicînd nivelul mercurului din biuretă pînă la robinetul *5*.

După dezgheţarea soluţiei se face legătura balonului de reacţie prin intermediul robinetelor *5* şi *8* cu manometrul cu mercur *9* şi se agită puternic conţinutul cu ajutorul unui agitator electromagnetic. Reacţia porneşte după 20—30 min, cu degajare puternică de oxid de azot. Cînd manometrul 9 indică presiunea atmosferică, se face legătura vasului de reacţie cu biureta de gaz *6* şi se prind 50—100 cm^3 de oxid de azot; apoi, se închide robinetul *5* şi se deschide robinetul *10*, făcînd legătura instalaţiei cu atmosfera.

Oxidul de azot astfel obţinut are o puritate ridicată, fiind lipsit de urme de NO_2, H_2O etc., care sînt reţinute atît de acidul sulfuric concentrat din balonul de reacţie, cît şi de trapa *3*, răcită cu gheaţă carbonică şi acetonă.

Această instalaţie a fost utilizată pentru obţinerea de oxid de azot marcat cu ^{15}N, din $H^{15}NO_3$.

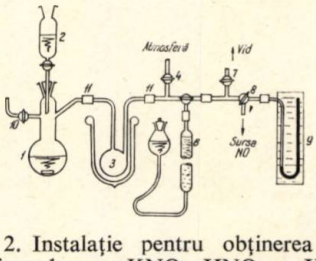


Fig. 2. Instalaţie pentru obţinerea NO prin reducerea KNO_3, HNO_3 cu Hg:

1 — balon de reacţie cu agitator electromagnetic; *2* — pîlnie picurătoare cu Hg; *3* — trapă răcită cu gheaţă carbonică şi acetonă; *4, 10, 7* — robinete; *5, 8* — robinete cu trei căi; *6* — biuretă de gaz cu Hg; *9* — manometru de vid (cu Hg); *11* — tuburi de legătură din material plastic.

3. **Obţinerea oxidului de azot prin reducerea acidului azotic cu bioxid de sulf**

Turnul de reacţie cu umplutură din inele ceramice *1* (fig. 3), prevăzut cu o spirală interioară de răcire, se alimentează la vîrf cu o soluţie de acid azotic 5M, cu ajutorul pompei dozatoare *2*. Acidul azotic reacţionează cu bioxidul de sulf introdus la baza turnului:

$$2HNO_3 + 3SO_2 + 2H_2O = 2NO + 3H_2SO_4,$$

debitul de SO_2 fiind astfel reglat (debitmetrul *3*), încît zona de reacţie să se menţină în partea răcită a reactorului. Se obţine un debit constant de oxid de azot, care este purificat de urmele de NO_2 prin trecere prin vasul spălător *4*,

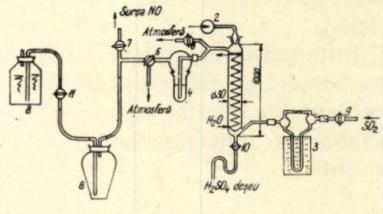


Fig. 3. Instalaţie pentru obţinerea NO prin reducerea HNO_3 cu SO_2:

1 — turn de reacţie cu umplutură; *2* — pompă dozatoare; *3* — debitmetru pentru SO_2; *4* — vas spălător cu H_2SO_4 conc.; *5* — robinet cu trei căi; *6, 7, 9, 10, 11* — robinete; *8* — gazometru pentru NO;

cu acid sulfuric concentrat. După ce se spală întreaga instalaţie cu oxid de azot, se umple gazometrul *8* de capacitate 5—10 l, care foloseşte ca lichid de umplere apa fiartă, prin care s-a barbotat hidrogen. Gazometrul se izolează de sursa de gaz, făcînd legătura instalaţiei cu atmosfera prin intermediul robinetelor *5* şi *6* simultan. În condiţii de etanşeitate, oxidul de azot a fost păstrat timp de 60 de zile, fără ca puritatea gazului să se schimbe.

Concluzii

Instalaţiile prezentate pot fi utilizate cu succes în orice laborator, pentru obţinerea de oxid de azot de puritatea şi în cantitatea dorită.

Prin folosirea primelor două metode se obţin cantităţi mai mici de oxid de azot, de puritate foarte ridicată (99,5%), ultima posibilitate punînd la dispoziţie cantităţi mai mari de gaz, a cărui puritate este în jur de 95%.

1. Spindel, W. şi Taylor, T. I. În: Trans. New-York Acad. Sci. Ser. I, 19, 1956, p. 3.
2. Friedel, R. A. Sharkey, A. G., Shultz, Ir. I. L. şi Humbert, C. R. În: Anal. Chem. 25, 1953, p. 1 314.
3. Kekeh, A. În: Rev. Chim. Min., 5, 1958, p. 1.
4. Rapoport, F. M. şi Ilinskaia, A. A. Laboratorniie Metodî Polucenia Cistîh Gazov, Goshimizdat, Moskva, 1963, p. 190.
5. Guerin, H. Traité de manipulation et d'analyse des gaz, Masson et Cie, Paris, 1952, p. 379.
6. Melville, H. şi Gowenlock, B. G. Experimental Methods in Gas Reactions, MacMillan et Co. Ltd. New-York St. Martin's Press, 1964, p. 200.
7. Pascal, P. Nouveau Traité de Chimie Minerale; X, Masson et Cie, Paris, 1956, p. 293.
8. Smedslund, Tor H. În: Chem. Abstr., 46, 1952, p. 4 410 i.

O. Maior

DERIVAŢI DIN CLASA FENOXATIINEI

SINTEZE PE BAZĂ DE 2-METIL-3-CLORMETILFENOXATIINĂ

În continuarea cercetărilor referitoare la acţiunea reactanţilor electrofili asupra 2-metilfenoxatiinei [1, 2], se studiază comportarea acestei substanţe în reacţia de clorometilare.

Prin clorometilarea 2-metilfenoxatiinei (I) cu paraformaldehidă şi acid clorhidric, în mediu de acid acetic glacial — acid fosforic, se obţine 2-metil-3-clormetilfenoxatiina (II).

Dovada poziţiei în care a intrat noul substituent a fost făcută în felul următor:

Prin acţiunea urotropinei asupra 2-metil-3-clormetilfenoxatiinei se obţine sarea de hexametilentetraminiu corespunzătoare (III), care prin hidroliză, la pH = 3, se transformă, cu randament bun, în 2-metil-3-formilfenoxatiina (IV), substanţă care a mai fost obţinută şi pe altă cale [1]. În acest mod a fost demonstrată totodată şi utilitatea reacţiei Sommelet pentru obţinerea aldehidelor din clasa fenoxatiinei.

Prin reducere Kishner-Wolff-Huang-Minlon a 2-metil-3-formilfenoxatiinei se obţine 2,3-dimetilfenoxatiina [1].

2,3-Dimetilfenoxatiina (V) a mai fost sintetizată şi prin dehalogenarea reductivă a 2-metil-3-clorometilfenoxatiinei cu ajutorul hidrurii de litiu şi aluminiu, în mediu de eter anhidru. Oxidarea 2,3-dimetilfenoxatiinei obţinute printr-una din căile descrise a dus la 2,3-dimetilfenoxatiin-10,10-dioxidul (VI).

Spectrul I.R. al acestei substanţe este superpozabil cu spectrul substanţei (VI) obţinute prin oxidarea compusului (V), preparat, la rîndul său, printr-o reacţie Ferrario [3]. În acest fel, poziţia grupării clorometil a fost bine precizată.

Avînd în vedere mobilitatea halogenului grupării clormetilice, autorul a efectuat o serie de cuaternizări prin tratarea 2-metil-3-clormetilfenoxatiinei cu piridină, β-picolină, γ picolină şi vitamina PP obţinîndu-se substanţele corespunzătoare (IX)—(XII).

Din reacţia 2-metil-3-clormetilfenoxatiinei cu sulfocianură de potasiu rezultă 2-metil-3-rodanometilfenoxatiină (VII), iar cu tiouree se obţine sarea de izotiouroniu corespunzătoare (VIII).

Prin tratarea 2-metil-3-clorometilfenoxatiinei cu apă oxigenată 30% în acid acetic glacial, se poate oxida selectiv această substanţă la 2-metil-3-clorometilfenoxatiin-10,10-dioxidul corespunzător (XIII). Această substanţă, prin tratare cu piridină, duce la sarea de piridiniu (XIV), iar cu tiouree se obţine sarea de izotiouroniu corespunzătoare (XV).

Acţiunea antimicrobiană

Urmărirea corelaţiei între structura chimică şi acţiunea antimicrobiană la compuşii din clasa fenoxatiinei, descrişi în această lucrare, comparativ cu derivaţii corespunzători ai fenoxatiin-10,10-dioxidului, s-a efectuat în felul următor: s-a făcut testarea activităţii antimicrobiene „in vitro" prin metoda difuzimetrică pe gel de agar-agar, cu discuri de hîrtie de filtru de 6 mm diametru, impregnate extemporaneu în soluţie în D.F.A. a substanţei de cerce tat(10 mg/ml). S-a urmărit inhibiţia creşterii culturii microbiene, citind distanţa, în mm, dintre limita discului şi marginea zonei de inhibiţie *.

Tabela 1

Tulpina	Substanţa						
	VII	IX	X	XIV	XII	VIII	III
Stafilococ 12793	—	5	1,5	0,5	—	3,5	—
Stafilococ 313	—	3,5	6,5	—	—	3	—
Stafilococ 4877	—	6,5	3	—	0,5	2,5	2
Stafilococ 11297	—	3,5	2,5	0,5	—	3,5	—
Stafilococ 10274	—	5,5	3,5	—	—	3	1
Stafilococ Oxford	—	4	3,5	—	—	3,5	—
Enterococ 13257	—	—	—	—	—	2	—
Sh. Flexneri 30946	—	1,5	—	—	—	1,5	4,5
Typhi murium 30182	—	—	—	—	—	1	0,5
Prot. Paris Vulgaris	—	—	0,5	—	—	4	3,5
Typhi 30981	—	—	—	—	—	2,5	2,5
Prot. mirabilis	—	—	—	—	—	1	—
Coli L M.	—	4	5	—	1	2	0,5
Klebs Col. y	—	—	—	—	—	0,5	1,5
Sh. Soune 30882	—	—	—	—	—	3,5	—
Coli 5793 Om B4	—	—	—	—	—	0,3	—
Coli 4405 O_{127} B_8	—	—	—	—	—	2,5	—
Coli O_{26} (Z) B_6	—	—	—	—	—	0,3	—
Sh Schmitzi 29991	—	1,5	2	—	—	3,5	3

Din examinarea tabelei 1 se constată că oxidarea atomului de sulf din poziţia 10 a nucleului fenoxatiinei are ca efect diminuarea marcantă a activităţii antimicrobiene, iar cel mai activ compus dintre cele şapte substanţe testate este compusul (VIII), respectiv clorura de 2-metil-3-S-fenoxatiinilizotiouroniu.

Partea experimentală

Prepararea 2-metil-fenoxatiinei (I)

Substanţa a fost obţinută printr-o reacţie Ferrario, conform datelor din literatura de specialitate [4].

* Determinările au fost făcute de E. Maior şi M. Mateescu la Institutul de seruri şi vaccinuri „dr. I. Cantacuzino".

Sinteza 2-metil-3-clormetilfenoxatiinei (II)

Într-un balon de 500 ml cu două gîturi, prevăzut cu refrigerent ascendent și agitator mecanic, se introduc 100 g 2-metil-fenoxatiină, 28 g p-formaldehidă, 100 ml acid acetic glacial, 20 ml acid o-fosforic (D = 1,7) și 95 ml acid clorhidric concentrat. Amestecul de reacție se menține sub agitare, pe baia de apă (80—85°C) timp de șase ore.

După răcire, stratul superior este decantat, se mai spală prin decantare de două ori, apoi se extrage în 150 ml eter, se spală bine cu apă, soluție de bicarbonat de sodiu 5% și iar cu apă. Se usucă pe amestec de clorură de calciu anhidră și carbonat de potasiu anhidru. După îndepărtarea eterului, reziduul se distilă sub presiune redusă. La început trece un cap de distilare, format dintr-un amestec de 2-metil-fenoxatiină și 2-metil-3-clormetilfenoxatiină (aproximativ 30 g) între 160 și 180°C/2—3 Torr, apoi între 180 și 207°C/2—3 Torr trece (II), care cristalizează la răcire. Se vor lua toate măsurile de prevedere pentru distilarea clormetilderivaților (evitarea urmelor de acizi, umiditate etc.), altfel au loc polimerizări ce scad simțitor randamentul.

2-Metil-3-clormetilfenoxatiina brută se recristalizează de două ori din benzină de extracție, obținîndu-se cristale albe cu p.t. 77—78°C. Randament 20—35%. Cu acidul sulfuric concentrat se obține o coloratie albastră.

Analiza pentru	$C_{14}H_{11}OSCl$		(M = 262,76)	
	C, %	H, %	S, %	Cl, %
Calculat	63,99	4,21	12,20	13,49
Găsit	64,20	4,30	12,00	13,15

Sinteza clorurii de 2-metil-3-hexametilentetraminiu (III)

2,62 g (II), 1,40 g urotropină și 15 ml cloroform anhidru se încălzesc la reflux 5 min. Soluția se tulbură și precipită (III). Se lasă pînă a doua zi cînd amestecul de reacție se filtrează, se spală pe Büchner cu puțin cloroform anhidru. Se obțin cristale albe, cu p.t. 220°C (descompunere) și punct de înmuiere 202—204°. Randament 3,3 g.

Analiza pentru: $C_{20}H_{23}OSN_4Cl$	(M = 402,949)
	S, %
Calculat	7,95
Găsit	7,70

Sinteza 2-metil-3-formilfenoxatiinei (IV)

2 g (III) se dizolvă în 30 ml acid acetic 50%, apoi se ajustează amestecul de reacție cu o cantitate mică de soluție de hidroxid de sodiu la *p*H = 3—3,5.

Soluția clară obținută este refluxată timp de o oră. La răcire se filtrează cristalele galbene de aldehidă, se spală cu apă și se usucă, p.t. = 105—106°C, fără depresiune cu aceeași substanță preparată prin altă metodă [1], iar spectrul I.R. este superpozabil. Randament 1 g. Prin reducere Kishner-Wolff se obține 2,3-dimetilfenoxatiina [3], p.t. 122—123°C.

Sinteza 2,3-dimetilfenoxatiinei (V)

1,5 g (II) se dizolvă în 80 ml eter anhidru și se picură sub agitare, în aproximativ 10 min, peste o suspensie de 1 g hidrură de litiu și aluminiu în 20 ml eter.

Se agită în continuare trei ore la temperatura camerei, apoi se refluxează 15 min. Se descompune cu grijă amestecul de reacție cu apă de la gheață, după aceea se adaugă acid sulfuric 15% pînă cînd precipitatul inițial se redizolvă. Stratul eteric este separat, spălat cu apă și uscat pe $MgSO_4$ anhidru. După îndepărtarea eterului se obține compusul V, care după recristalizare din etanolare p.t. 122—123°C, fără depresiune a punctului mixt de topire cu o probă autentică [3], iar spectrul I.R. este superpozabil. Randament 90%.

Sinteza 2,3-dimetilfenoxatiin-10,10-dioxidului (VI)

Oxidarea 2,3-dimetilfenoxatiinei obținute cu CrO_3 în acid acetic glacial duce la compusul (VI). Punctul de topire mixt cu o probă autentică [3] nu arată depresiune, de asemenea spectrul I.R. este superpozabil. Randament 90%, p.t. 152—153°C.

Sinteza 2-metil-3-rodanometilfenoxatiinei (VII)

1,32 g (II), 0,49 g KSCN și 15 ml metanol se refluxează o oră. Amestecul de reacție este turnat în 70 ml apă, după care se filtrează. Se obțin foițe incolore, strălucitoare, cu p.t. 95—96°C (benzină de extracție). Randament 92%.

Analiza pentru	$C_{15}H_{11}OS_2N$	(M = 285,38)
	S, %	
Calculat	22,47	
Găsit	22,64	

Sinteza clorurii de 2-metil-3-fenoxatiinilizotiouroniu (VIII)

Din 1,31 g (II) și 0,38 g tiouree în 10 ml acetonă anhidră, după o refluxare de 10 min și prelucrare obișnuită, se obține (VIII), sub formă de cristale incolore cu p.t. 235—236°C.

Analiza pentru	$C_{15}H_{15}OS_2N_2Cl$	(M = 338,88)
	S, %	
Calculat	18,92	
Găsit	18,75	

Sinteza compușilor (IX) — (XII)

Se lucrează în mod asemănător ca în cazul compusului (VIII) prin tratarea a 2-metil-3-clorometil-fenoxatiinei cu piridină, β-picolină, γ-picolină și vitamina PP. Produsele sînt slab colorate în galben, iar randamentele obținute sînt cuprinse între 70 și 90%.

Formula brută	M	P.t. °C	S,%	
			Calculat,	Găsit
IX $C_{19}H_{16}OSNCl$	341,86	198—199	9,37	9,20
X $C_{20}H_{18}OSNCl$	355,889	195—196	9,00	9,22
XI $C_{20}H_{18}OSNCl$	355,889	211—212	9,00	9,30
XII $C_{20}H_{17}O_2SN_2Cl$	384,88	240—241	8,33	8,60

Sinteza 2-metil-3-clorometilfenoxatiin-10,10-dioxidului (XIII)

3 g (II), 16 ml acid acetic glacial și 8 ml apă oxigenată 30% se refluxează slab o oră. Se lasă la temperatura camerei două ore, apoi se filtrează cristalele depuse. Se spală cu apă, se usucă. După

recristalizare din benzină de extracție se obține (XIII) sub formă de cristale albe, lucioase, cu p.t. 148—149°C. Randament 80%.

Analiza pentru $C_{14}H_{11}O_3SCl$ (M = 294,758)

	C, %	H, %	S, %
Calculat	57,04	3,76	10,87
Găsit	57,20	3,33	10,72

Sinteza clorurii de 2-metil-3-metil-fenoxatiin-10,10-dioxidpiridiniu (XIV)

1 g (XIII) se dizolvă în 2 ml piridină. Pînă a doua zi, amestecul de reacție se prinde în masă. Se diluează cu acetonă anhidră și cristalele de (XIV) și se filtrează. Randament 92% cu p.t. 236—237°C.

Analiza pentru $C_{19}H_{16}O_3SNCl$ (M = 373,86)

	S, %	N, %
Calculat	8,57	3,74
Găsit	8,52	3,61

Sinteza clorurii de 2-metil-3-metilfenoxatiinil-10,10 dioxidizotiouroniu (XV)

0,736 g (XIII) și 0,19 g tiouree se refluxează două ore în 6 ml acetonă anhidră. Cristalele depuse la răcire se filtrează, se spală cu acetonă și se usucă. P.t. 244—245° și randament 88%.

Analiza pentru $C_{15}H_{15}O_3S_2N_2Cl$ (M = 370,879)

	S, %
Calculat	17,29
Găsit	17,40

Bibliografie

1. Maior, O. În: Rev. Chim., 17, 1966, p. 104.
2. Maior, O. și Arsenescu, N. În: Rev. Chim., 19, 1968, p. 668.
3. Maior, O. și Nicolae, G. În: Analele Univ. Buc., 15, 1966, p. 91.
4. Suter, C. M. și Green, F. O. În: J. Am. Chem. Soc. 59, 1937. p. 2 578.

Scurte comunicări

S. Apostolache: **Nomograma indicilor de coroziune în scări convenționale**

În vederea alegerii metodelor și a aliajelor rezistente la coroziune și a înlocuirii unui metal scump și deficitar cu altul mai ieftin și mai accesibil este necesar să se determine rezistența la coroziune a diferitelor metale.

În încercările de coroziune, este foarte importantă nu numai tehnica experimentării, ci și modul de exprimare a coroziunii, care se face prin indici de coroziune, și anume [1]:

— timpul de apariție a primului centru de coroziune, K_c, care are un caracter semicantitativ și statistic;

— numărul de centre de coroziune, K_n, după un anumit interval de timp;

— grosimea probei și a adîncimii ciupiturilor, K_d, în cazul coroziunii uniforme;

— pierderea în greutate pe unitate de suprafață și unitate de timp, K [g/m².h], în cazul în care produsele de coroziune se pot îndepărta ușor de pe suprafața probei;

— analiza cantitativă a soluțiilor, prin dozarea colorimetrică sau polarografică a ionilor de metal trecuți în soluție de pe unitatea de suprafață metalică în unitatea de timp;

$$K_a\ [g/m^2 \cdot h];$$

— scăderea limitei de rezistență. K_s[%], provocată de coroziune, după un interval de timp dat;

— reducerea alungirii remanente K_l[%], produsă de coroziune, după un timp oarecare;

— variația rezistenței electrice, K_e[%], după o anumită durată de coroziune în raport cu rezistența inițială;

— creșterea în greutate, Kg^+[g/m²·h], cînd produsele de coroziune sînt insolubile în mediu corosiv și sînt foarte aderente la suprafața probelor, ca, de exemplu: coroziunea cuprului în atmosferă, coroziunea aliajelor de fier rezistente la coroziune etc.

— cantitatea de hidrogen degajat, K_{H_2}[cm³/m²·h], determinată direct volumetric în cazul coroziunii cu degajare de hidrogen;

— cantitatea de oxigen absorbit, K_{O_2}[cm³/m²·h], determinată pentru procesele în care predomină coroziunea cu depolarizare de oxigen;

— capacitatea de reflexie, K_R[%], în cazul stadiului inițial al coroziunii, cînd pelicula produselor de coroziune este foarte subțire.

Aprecierea gradului de rezistență al unui material metalic, supus coroziunii, se face comparînd rezultatele obținute experimental, cu valorile cuprinse în diferite scări convenționale.

În industria chimică, cele mai folosite scări convenționale, pentru coroziunea uniformă a metalelor, sînt:

1. Scara în grade zecimale a rezistenței la coroziune a metalelor, în funcție de penetrație, P [mm/an], după GOST 5272-50;

2. Scara logaritmică de apreciere a rezistenței la coroziune, pentru aliajele de fier, cupru și aluminiu;

3. Scara indicilor de coroziune, K_i[mA/cm²], bazată pe efectul electric al coroziunii și pe legea lui Faraday.

Tabela 1

Grupa de stabilitate	Indice de stabilitate	K_i mA/cm²	P, mm/an	Grad de rezistență la coroziune
Perfect stabile	4	<0,001	⩽0,001	1
			0,001—0,005	2
			0,005—0,010	3
Foarte stabile	3	0,001—0,01	0,01—0,05	4
			0,05—0,10	5
Stabile	2	0,01—0,1	0,1—0,5	6
			0,5—1	7
Puțin stabile	1	0,1—1	1—5	8
			5—10	9
Instabile	0	1	10	10

Corespondența între cele trei scări convenționale este redată în tabela 1.

Valorile curenților de coroziune din datele de polarizare se determină pentru coroziunea metalelor în acizi neoxidanți, ca, de exemplu: Fe în HCl, Fe în H_2SO_4 etc., cînd se pot corela cu datele din pierderile de greutate.

Pierderea de greutate, raportată la unitatea de suprafață și unitatea de timp, se exprimă prin indicele gravimetric de coroziune K, definit de ecuația:

$$K = \frac{\Delta G}{S \cdot t} \text{ [g/m}^2 \cdot \text{h]} \qquad (1)$$

în care:

$G = G_f - G_i$ este pierderea de greutate a metalului datorită coroziunii, g;

G_f și G_i — greutatea finală și inițială a metalului, g;

S — suprafața geometrică totală a metalului, supusă coroziunii, cm²;

t — timpul de expunere a metalului în mediu corosiv, h.

Indicele de penetrație a coroziunii, P, este definit de ecuația:

$$P = \frac{\Delta H}{t} \text{ [mm/an]} \qquad (2)$$

în care:

$\Delta H = H_f - H_i$ este pierderea medie a grosimii metalului, mm;

H_f și H_i — grosimea finală și inițială a metalului, mm.

Indicele electrochimic de coroziune, i, este definit de ecuația:

$$i = \frac{I}{S} \text{ [mA/cm}^2\text{]} \qquad (3)$$

în care:

I este intensitatea curentului, mA.

Aplicînd legea lui Faraday, pentru ΔG, se obține:

$$\Delta G = \frac{M}{z \cdot F} \cdot I \cdot t. \qquad (4)$$

în care: M este greutatea atomică a metalului încercat; z — valența ionului metalului care trece în soluție; F — constanta lui Faraday = 96 500 C = 26,8 A.h.

Combinînd ecuația (1) și (4), se obține relația:

$$\Delta G = K \cdot S \cdot t = \frac{M \cdot I \cdot t}{z \cdot F}, \qquad (5)$$

de unde:

$$i = \frac{I}{S} = K \cdot \frac{z \cdot F}{M}, \qquad (6)$$

Știind că:

$$\Delta G = S \cdot \Delta H \cdot \gamma, \qquad (7)$$

în care: γ este greutatea specifică a metalului [g/cm³] și înlocuind în ecuația (1), se obține:

$$K = \frac{S \cdot \Delta H \cdot \gamma}{S \cdot t} = \frac{\Delta H \cdot \gamma}{t}, \qquad (8)$$

sau folosind ecuația (2):

$$K = P \cdot \gamma \qquad (9)$$

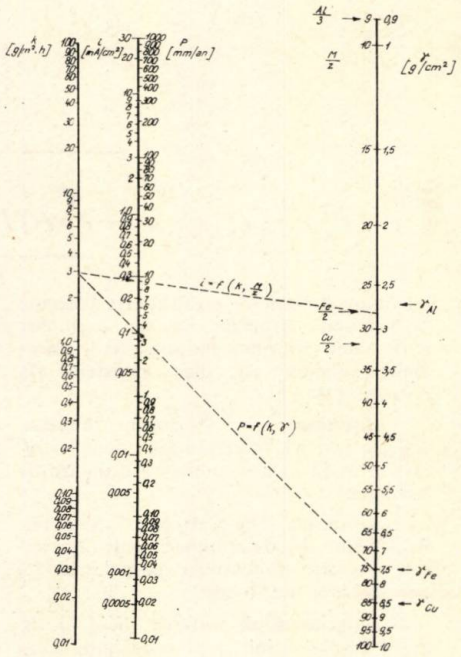


Fig. 1.

Dacă cei trei indici de coroziune se exprimă prin următoarele unități de măsură: K, g/m²·h; P, mm/an; i, mA/cm² atunci ecuația (6) devine:

$$i = 2{,}68 \cdot \frac{z}{M} \cdot K \text{ [mA/cm}^2\text{]}, \qquad (10)$$

iar ecuația (9) devine:

$$K = \frac{1}{8{,}76} \cdot P \cdot \gamma \text{ [g/m}^2 \cdot \text{h]} \qquad (11)$$

sau $K = 0{,}114\ P \cdot \gamma$ [g/m²·h]. (11/a)

Combinînd ecuațiile (10) și (11) se obține:

$$i = 0{,}306 \cdot \frac{z}{M} \cdot P \cdot \gamma \text{ [mA/cm}^2\text{]} \qquad (12)$$

Folosind ecuațiile (10), (11) și (12), se construiește o nomogramă cu puncte aliniate și cu scări paralele [2], (fig. 1).

Exemplu de calcul:

— Să se determine indicii de coroziune pentru fier în soluție apoasă de HCl (1 N), știind că:

$M_{Fe} = 55{,}8$;

$z = 2$;

$\gamma_{Fe} = 7{,}5$, g/cm³;

$K = 3$ g/m²·h.

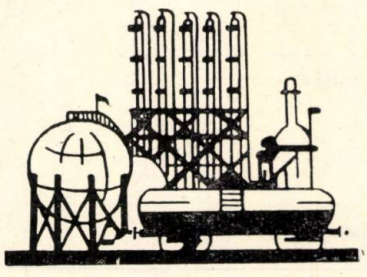
Modul de utilizare a nomogramei este următorul:

a. Se calculează echivalentul electrochimic al fierului: $\frac{M}{z} = \frac{55{,}8}{2} = 27{,}9$.

b. Se unește printr-o linie dreaptă punctul valorii de 3 g/m²·h de pe scara K cu valoarea de 7,5 g/cm³ de pe scara γ și se citește valoarea punctului de intersecție pe scara răspuns, $P = 3{,}5$ mm/an.

c. Se unește printr-o dreaptă punctul valorii de 3 g/m²h de pe scara K cu valoarea de 27,9 de pe scara $\frac{M}{z}$ și se citește valoarea punctului de intersecție de pe scara de răspuns $i = 0{,}29$ mA/cm².

1. Hagymas, Gh., Firoiu, C. și Radovici, O. Coroziunea și protecția metalelor. Ed. tehnică, București, 1963, p. 15–17. 248–264.
2. Hașigan, D. și Marinescu, I. Grafice și elemente de calcul grafic. Ed. științifică, București, 1968, p. 303–310.



N. Popovici

Îngrăşăminte cu fosfor şi îngrăşăminte compuse I.

Organizarea unei agriculturi pe baze moderne, care să asigure o producţie ridicată, presupune utilizarea indispensabilă a îngrăşămintelor chimice în cantităţi corespunzătoare.

Prin aplicarea în mod raţional a unui program de măsuri agrotehnice complete, 50% din totalul sporului de producţie agricolă care se obţine se apreciază că se datoreşte îngrăşămintelor.

Fosforul reprezintă alături de azot, potasiu şi sulf, un element chimic de bază în nutriţia plantelor, care trebuie să fie prezent în sol în cantitate suficientă pentru a se asigura o dezvoltare normală a culturilor şi o producţie agricolă ridicată.

Datorită valorii nutritive specifice pe care o are fosforul în asigurarea creşterii producţiei agricole, producţia mondială de îngrăşăminte cu fosfor a ajuns la un nivel foarte ridicat şi continuă să se dezvolte într-un ritm susţinut, astfel:

în 1965 s-a produs circa	14	mil. t P_2O_5;
în 1975 se prevede a se produce	28	mil. t P_2O_5;
în 1985 se prevede a se produce	46,7	mil. t P_2O_5.

Dacă pentru fabricarea îngrăşămintelor cu azot posibilităţile de asigurare a materiilor prime sînt mai numeroase şi au aproape un caracter universal, azotul luîndu-se din atmosferă, iar hidrogenul din hidrocarburi sau din apă, în cazul îngrăşămintelor cu fosfor aprovizionarea cu materie primă de bază nu se poate face decît din zăcămintele naturale.

Rezervele de materii prime cu fosfor pe plan mondial cunoscute pînă în prezent, deşi în cantităţi mari, se găsesc concentrate în puţine părţi ale globului, şi anume: U.S.A., U.R.S.S., Africa de Nord şi Centrală, Orientul Mijlociu, Asia de Sud-Est, unele insule din Oceanul Pacific şi Australia.

Această repartiţie neuniformă a rezervelor mondiale de fosfaţi naturali, explică faptul că aproape jumătate din această materie primă face obiectul exportului. Astfel, în anul 1966 faţă de producţia pe plan mondial de 74 370 mii t fosfaţi naturali (70—72% BPL) 31 900 mii t a făcut obiectul exportului, al cărui nivel a crescut în 1968 la circa 32 700 t.

Primele locuri printre ţările exportatoare le-au ocupat Maroc, 10 094 mii t; U.S.A. 10 940 mii t; U.R.S.S. 4 900 mii t.

Descoperirea de noi zăcăminte, precum şi găsirea unor soluţii tehnice economice de exploatarea depozitelor submarine de fosfaţi cunoscute, din apropierea coastelor continentului American şi a unor insule din Pacific, atenuează îngrijorarea asupra epuizării într-un termen scurt a rezervelor mondiale de fosfaţi naturali.

Dintre ţările dezvoltate, mari producătoare de îngrăşăminte cu fosfor, în afară de U.S.A. şi U.R.S.S. toate celelalte sînt importatoare de materii prime cu fosfor, astfel încît lipsa unor zăcăminte proprii de fosfaţi naturali nu a constituit o piedică pentru unele ţări de a-şi dezvolta această industrie cel puţin la nivelul consumului intern.

În anul agricol 1966—1967 exportul pe plan mondial de îngrăşăminte cu fosfor a ajuns la circa 2,25 mil. t P_2O_5 reprezentînd 13% din consumul mondial.

O caracteristică importantă, în special, pentru îngrăşămintele cu fosfor, o reprezintă solubilitatea în apă sau într-un mediu slab acid, a fosforului conţinut. Sub acest aspect, aprecierea asupra valorii nutritive a fiecărui sortiment de îngrăşăminte, din partea agrotehnicienilor din diverse ţări este diferită, aceasta fiind explicată prin particularităţile agrochimice şi pedoclimatice proprii fiecărei zone agricole în parte.

Un loc tot mai important în producţia de îngrăşăminte îl ocupă sortimentele compuse, conţinînd mai multe elemente nutritive de concentraţie ridicată, în locul sortimentelor simple.

Îngrăşămintele compuse-concentrate pot fi obţinute direct din procesul de fabricaţie, sub formă de îngrăşăminte complexe cum ar fi: fosfaţii de amoniu, polifosfatul de potasiu, nitrofosfaţii etc., sau prin amestec fizic între diverse sortimente cînd se obţin aşa-numitele îngrăşăminte mixte, metodă larg răspîndită, în special, în S.U.A.

Realizarea unei game foarte variate de sortimente de îngrăşăminte compuse, corespunzător cu cerinţele fermierilor, cu rapoarte convenabile între elementele nutritive de bază în care se pot încorpora şi alte substanţe nutritive, (produse fitofarmaceutice, stimulatori de creştere etc.), constituie un avantaj tehnico-economic deosebit de important. Acţiunea de administrare a îngrăşămintelor se poate face mult mai raţional prin colaborarea directă între organele tehnice de îndrumare în agricultură şi producătorii de îngrăşăminte şi prin aceea că se reduc substanţial cheltuielile de încorporare în sol a îngrăşămintelor, printr-o singură operaţie introducîndu-se în sol doza de îngrăşăminte necesară în raportul convenabil între elementele nutritive de bază N.P.K.

În scopul asigurării unei eficienţe maxime, ţinîndu-se seama de condiţiile specifice ale agriculturii noastre, au fost determinate caracteristicile principale ale sortimentelor de îngrăşăminte cu fosfor care urmează a fi luate în consideraţie la dezvoltarea în continuare a producţiei acestei ramuri, şi anume:

Îngrăşămintele cu fosfor trebuie să asigure:

— o solubilitate maximă în apă a P_2O_5 de minimum 80%;

— să fie numai sub formă de sortimente compuse, deci, asociate cu azot şi eventual cu potasiu, cu un conţinut preponderent în azot;

— să aibă o concentraţie cît mai mare de substanţe nutritive.

O dată stabilite aceste premize, elementul esenţial care se cere să fie avut în vedere în dezvoltarea sectorului de îngrăşăminte este economicitatea maximă, respectiv efort de investiţii minim şi un preţ de cost al produselor cît mai scăzut.

Producţia de îngrăşăminte nu poate fi tratată ca un scop în sine, ci trebuie să servească sectorul agricol, astfel încît eficienţa industriei de îngrăşăminte, în condiţiile economiei noastre socialiste, se calculează ca un efect cumulat al cheltuielilor din procesul de producţie, cu cele din sfera desfacerii şi la consumator în raport cu efectul pe care-l determină folosirea îngrăşămintelor în creşterea producţiei agricole.

Nivelul rentabilităţii limită a acestui efect economic global poate fi reprezentat prin următoarea relaţie matematică:

$$\Sigma_c = C_p + C_c + C_c \leqslant V_{p\,a}, \qquad (1)$$

în care:

Σ_c reprezintă suma costurilor;

C_p — costurile de producţie;

C_i — cheltuielile de desfacere cuprinzînd costurile operaţiilor necesare ajungerii îngrăşămîntului la consumator, formate din ambalaj, transport, manipulări intermediare, pierderi etc. (costuri de distribuţie);

C_c — costurile la consumator pentru depozitare intermediară transport la ogor, cheltuieli de încorporare;

V_{pa} — valoarea plusului de producţie agricolă, realizată pe seama folosirii îngrăşămintelor.

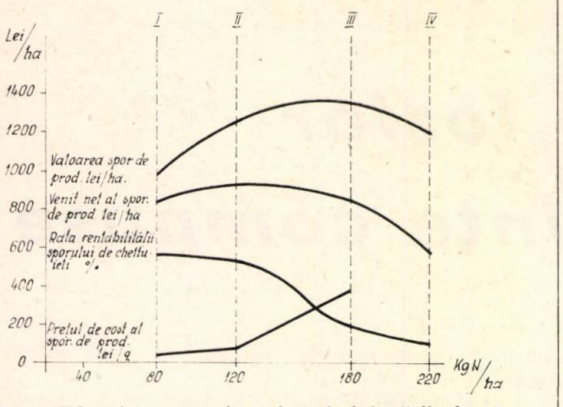


Fig. 1. Efectele economice ale administrării de azot (uree) în cultura grîului (Experimentări efectuate la staţiunea Fundulea).

Limita de rentabilitate a utilizării îngrăşămintelor aşa cum rezultă din relaţia (1), se exprimă prin aceea că valoarea plusului de producţie agricolă care se obţine prin folosirea îngrăşămintelor (V_{pa}), trebuie să fie superioară sau cel puţin egală tuturor cheltuielilor efectuate în domeniul producţiei, distribuţiei şi la consumator pînă la încorporarea în sol.

Este posibil ca realizarea unor cheltuieli minime pe care le necesită folosirea îngrăşămintelor, după procesul de producţie, să determine cheltuieli mai mari de producţie, astfel încît valoarea fiecăruia dintre cei trei factori determinanţi ai costurilor generate de utilizarea îngrăşămintelor să nu fie minimă, dar elementul esenţial îl constituie realizarea sumei acestor costuri la nivelul cel mai scăzut, în condiţiile specifice date. Din cele menţionate rezultă legătura strînsă care există între sectoarele de producţie, desfacere şi consum, în procesul de utilizare a îngrăşămintelor şi de aici necesitatea aprecierii rentabilităţii acestui proces printr-un „efect economic global".

Cheltuielile de desfacere au ajuns să aibă o pondere deosebit de mare în costul îngrăşămintelor, mai ales în raport cu cele de producţie care, datorită progreselor tehnologice din ultimul timp, au scăzut continuu. Astfel, în condiţiile din S.U.A., preţul mediu al amoniacului a ajuns la 20—30 $/t. loco fabrică şi datorită cheltuielilor de desfacere, acesta ajunge la consumator la un preţ de 4—5 ori mai mare, la circa 105—115 $/t.

Din acest exemplu rezultă aportul deosebit de important pe care-l aduc cheltuielile de desfacere în costul îngrăşămintelor la fermier.

Aceste costuri sînt, de asemenea, foarte mari şi în cazul îngrăşămintelor solide, fiind influenţate în mare măsură de concentraţia în substanţă activă a îngrăşămintelor, întrucît o serie de cheltuieli determinate de costul ambalajului, manipulărilor, transporturile, depozitările intermediare, sînt practic proporţionale cu cantitatea fizică de material vehiculat. La acestea se mai adaugă pierderile, taxele de asigurări etc., care contribuie la mărirea cheltuielilor de desfacere.

Datorită participării într-o proporţie atît de importantă a cheltuielilor de distribuţie la costul îngrăşămintelor, în prezent atenţia atît a producătorilor, cît şi a consumatorilor este reţinută de probleme tehnice şi de organizare care printr-o soluţionare raţională, pot duce la diminuarea acestui capitol deosebit de important.

Problema nivelului de rentabilitate în folosirea îngrăşămintelor devine deosebit de importantă pe măsura creşterii producţiei şi consumului. În afară de faptul că dezvoltarea industriei de îngrăşăminte antrenează costuri de investiţii foarte mari şi cheltuieli de fabricaţie proporţionale cu volumul producţiei, trebuie reţinut şi fenomenul care arată că sporul de recoltă prin folosirea îngrăşămintelor nu creşte liniar şi pe măsură ce producţia agricolă se dezvoltă pe linia intensivă pe seama îngrăşămintelor, se depăşeşte productivitatea maximă exprimată prin spor de recoltă kg boabe/kg îngrăşămînt substanţă activă.

Aceasta reprezintă o caracteristică particulară a aprecierii nivelului de rentabilitate, determinată de necesitatea vitală a creşterii producţiei agricole, ceea ce impune ca utilizarea îngrăşămintelor în agricultură să nu se limiteze la nivelul „rentabilităţii maxime", ci iese în afara acestuia.

Eficienţa medie în consumul mondial de îngrăşăminte chimice este redată în tabela 1:

Tabela 1

Recolta UC/ha	Necesarul de îngrăşăminte chimice pentru obţinerea recoltei de 1 UC	
	kg	Valoarea
20	2,5	0,40
26	4,4	0,70
32	5,4	0,80
38	6,6	1,06
44	7,8	1,25
50	9,3	1,50

UC = unitate cerealieră.

Numeroase studii privind variaţia eficienţei economice a folosirii îngrăşămintelor chimice au fost întreprinse şi în ţara noastră.

Fenomenul este deosebit de complex determinat de multitudinea factorilor care-l influenţează. Dr. Ing. N. Braşoveanu, în comunicarea sa „Elemente de apreciere a eficienţei economice a îngrăşămintelor chimice", prezintă creşterea sporului de producţie ca nefiind direct proporţională cu cantitatea de îngrăşămînt administrat, aceasta corespunzînd unei ecuaţii exponenţiale, determinînd o curbă parabolică.

Pentru exemplificare se prezintă figura 1, care sintetizează experienţele făcute de D. Istvan cu diferite doze de uree la cultura grîului la staţiunea experimentală de la Fundulea.

Ridicarea eficienţei îngrăşămintelor chimice este influenţată în mare măsură de aplicarea raţională a acestora, în raport cu cei trei factori determinanţi: sol, climă, plantă.

Aceasta presupune o activitate agrotehnică superioară, care asigură cunoaşterea factorilor determinanţi în toată diversitatea lor, cît şi o reţea organizată eficientă prin care să se asigure îndrumarea şi propaganda corespunzătoare asupra rezultatelor experimentale obţinute în laboratoarele şi staţiunile specializate.

Importanţa acestor factori este atît de mare, încît specialiştii din Italia au ajuns la concluzia că factorul prim care asigură eficienţa în utilizarea îngrăşămintelor îl reprezintă „educaţia şi nivelul de pregătire tehnică a lucrătorilor din agricultură".

Cerinţelor agrotehnice moderne care impun folosirea unei game largi de sortimente de îngrăşăminte, care să corespundă condiţiilor diverse de nutriţie a plantelor, trebuie să le corespundă o producţie de îngrăşăminte variată cu posibilităţi de adaptare, ceea ce impune ca această industrie, şi mai ales aceea de îngrăşăminte compuse, să aibă o anumită flexibilitate.

Pentru a realiza o rentabilitate satisfăcătoare, prin creşterea intensivă a producţiei agricole şi în condiţiile folosirii unor cantităţi mari de îngrăşăminte chimice, trebuie să se acţioneze şi asupra tuturor elementelor ce compun cheltuielile generate de producerea, desfacerea şi încorporarea îngrăşămintelor. De aici rezultă necesitatea de a se reduce cît mai mult costul îngrăşămintelor în care sens trebuie acţionat permanent, contribuind astfel la extinderea domeniului de rentabilitate a creşterii producţiei agricole prin folosirea unor cantităţi cît mai mari de îngrăşăminte.

Producţia de îngrăşăminte cu fosfor şi compuse a înregistrat o creştere şi o diversificare continuă, în cadrul procesului de industrializare a ţării noastre.

★

În esenţă fabricarea îngrăşămintelor cu fosfor constă în transformarea fosforului, din fosfaţii naturali din forma insolubilă în care se găseşte într-o formă asimilabilă de către plante.

Pentru cazul fabricării îngrăşămintelor mai concentrate, trebuie satisfăcută şi o altă cerinţă, şi anume aceea de a se elimina din componenţa fosfaţilor naturali partea inactivă care e formată în principal din calciu.

Fosfaţii naturali ce se utilizează în mod obişnuit în industria de îngrăşăminte conţin 30—39% P_2O_5 şi 46—53% Ca.

Dezagregarea mineralelor din componenţa rocilor ce conţin fosfor pentru a-l transforma într-o formă solubilă se poate face prin mai multe căi, şi anume:

I. Utilizînd energia chimică a unor produse cum ar fi: acidul sulfuric, acidul clorhidric, acidul azotic.

II. Utilizînd energia termică a unor combustibili şi energia chimică a unor substanţe de adaos, metodă prin care se fabrică termofosfaţii. Pe această cale nu se pot obţine decît îngrăşăminte conţinînd fosforul în formă solubilă în mediu slab acid, dar insolubil în apă.

III. Utilizînd energia termică sau electrotermică, împreună cu un agent reducător, în vederea fabricării fosforului elementar, din care se obţine acidul fosforic termic şi apoi o gamă largă de îngrăşăminte. Economicitatea acestei căi de obţinere a îngrăşămintelor cu fosfor este determinată de preţul energiei electrice, cunoscîndu-se că pentru o tonă de fosfor elementar se consumă 12 000 kWh, ceea ce revine la o tonă de P_2O_5 în îngrăşăminte 5 000 kWh. Avînd în vedere că prin această metodă se obţine acid fosforic ca produs intermediar, ce se fabrică în mod curent prin procedeul umed sau de extracţie în care se foloseşte acid sulfuric, situaţia economică comparativă între aceste două procedee este determinată de raportul dintre costul energiei electrice şi costul sulfului, respectiv al acidului sulfuric.

În ultimii ani peste 90% din rocile fosfatice au fost prelucrate prin descompunere cu acizi şi numai 8% din producţia mondială de acid fosforic provine din fosfor termic. Producţia de fosfor elementar în 1967 a ajuns la circa 880 000 t/an fiind concentrată în puţine ţări (tabela 2).

Tabela 2

	Anul		
	1965	1966	1967
Total	814	828	879
din care:			
America de Nord	527	531	552
Ţările socialiste (în special U.R.S.S. şi R.D.G.)	131	132	159

Chiar în S.U.A., unde se fabrică cea mai mare cantitate de fosfor, numai 16—17% din acidul fosforic termic produs este folosit în industria de îngrăşăminte concentrate.

Raportul între preţul energiei electrice şi cel al sulfului, determină echivalenţa de economicitate în fabricarea acidului fosforic prin cele două căi, şi pentru exemplificare se dau următoarele valori (în condiţiile din S.U.A.):

Tabela 3

Preţul energiei, cenţi/kWh	Preţul sulf, $/t S
0,3	30,5
0,4	36,6

Faţă de preţul mondial actual al energiei electrice, procedeul electrotermic de fabricare a acidului fosforic devine competitiv dacă preţul sulfului va ajunge la 70—80 $/t; faţă de nivelul în jurul căruia oscilează în prezent de circa 50 $/t.

De asemenea, efortul de investiţii în fabricarea acidului fosforic termic, reprezintă un factor care trebuie luat în consideraţie într-o analiză economică comparativă (tabela 4).

Această situaţie economică actuală a celor două căi de fabricare a acidului fosforic, determină poziţia preponderentă

Tabela 4

	Fosforul termic	
Capacitate, mii t/an	42,5	170
Puterea necesară, MW	75	4 × 75
Investiţie totală (la cheie), mil. $	16,3	47,2
	Acid fosforic	
Capacitate, mii t P_2O_5/an	100	400
Investiţie totală (la cheie), mil. $	2,2	6,3

pe care o are pînă în prezent pe plan mondial procedeele umede (în producţia de acid fosforic de extracţie).

★

În ţara noastră, industria de îngrăşăminte cu fosfor s-a dezvoltat la început numai pe linia fabricării superfosfatului simplu granulat cu 17—19% P_2O_5 care reprezintă un îngrăşămînt cu fosfor sărac în substanţă activă.

Fabricarea superfosfatului simplu a fost dezvoltată la Uzina chimică—Valea Călugărească, şi la Uzina de superfosfat şi acid sulfuric — Năvodari. Se remarcă faptul că atît instalaţia de la Valea Călugărească, cît şi dezvoltarea producţiei de la Năvodari au fost realizate, exclusiv pe baza proiectelor elaborate de I.P.R.A.N., iar echipamentele au fost construite de către uzinele din ţară.

Instalaţiile existente la noi în ţară sînt echipate cu camere de reacţie cu funcţionare continuă, fiind complet mecanizate şi avînd un grad de automatizare corespunzător unei exploatări sigure şi economice.

Aceste fabrici sînt prevăzute cu instalaţii auxiliare de preparare a materiilor prime, care asigură astfel posibilitatea folosirii unei game largi de fosfaţi naturali.

Pentru granularea superfosfatului se folosesc atît granulatoare tambur, cît şi granulatoare cu taler. Utilizarea granulatoarelor cu taler, care asigură un produs mai uniform şi mai rezistent în condiţiile unor costuri de fabricaţie mai reduse s-a extins mai mult.

În afara realizării cu uşurinţă a amonizării superfosfatului în procesul de granulare, pe taler, Institutul de cercetări chimice ICECHIM a realizat un procedeu propriu pentru obţinerea de îngrăşăminte compuse pe taler, după o schemă simplă, în condiţii economice avantajoase.

În toate instalaţiile de superfosfat simplu fluorul care se degajă din reacţia de descompunere a fosfaţilor naturali se captează. Prin aceasta se obţine o soluţie de acid fluosilicic (H_2SiF_6), care în toate fabricile din ţara noastră a fost valorificat, fiind transformat în produse utile. Astfel, pînă în 1967 s-a produs în cea mai mare parte fluosilicat de sodiu care se utilizează în industria ceramică, a chiturilor antiacide etc.

Îmbunătăţirea continuă a calităţii acestui produs a făcut ca să devină o marfă apreciată la export.

Ulterior prin participarea celor două uzine producătoare gama de valorificare a produselor cu fluor s-a extins, fabricîndu-se şi alte săruri ale acidului fluosilicic la Uzina chimică — Valea Călugărească şi fluorură de sodiu la U.S.A.S. — Năvodari.

Începînd din anul 1968, s-a dat o utilizare şi mai valoroasă a celei mai mari cantităţi din fluorul produs la Năvodari prin realizarea unei instalaţii de fluorură de aluminiu.

★

Dezavantajele economice pe care le prezintă superfosfatul simplu, datorită concentraţiei reduse în substanţă activă, a determinat în ultimul timp creşterea importanţei superfosfatului concentrat sau triplu avînd o concentraţie de 46—48% P_2O_5, reprezentînd o creştere de circa 2,4 ori mai mare, faţă de superfosfatul simplu. Avantajele economice pe care le prezintă, sînt reducerea corespunzătoare a cheltuielilor de desfacere, cît şi cele de la consumator, pînă la încorporare. Şi la noi în ţară s-a ţinut seama de aceste considerente ceea ce a dus la orientarea producţiei îngrăşămintelor cu fosfor pe linia fabricării superfosfatului concentrat. Astfel, o parte din instalaţiile de superfosfat simplu de la Năvodari se vor reprofila pe fabricarea superfosfatului concentrat, iar dezvol-

tarea producţiei de îngrăşăminte de la U.I.C.—Valea Călugărească se realizează pe acelaşi profil.

Fabricarea superfosfatului concentrat presupune realizarea în prealabil a acidului fosforic fie prin procedeul electrotermic, fie prin extracţie, cînd se utilizează în mod curent acid sulfuric.

Acidul fosforic reprezintă produsul intermediar cel mai important în industria îngrăşămintelor concentrate cu fosfor simple sau compuse, ce se bazează pe fosfaţi de amoniu şi de aceea, producţia lui pe plan mondial a crescut foarte mult în ultimele două decenii.

Din considerentele economice arătate a rezultat că acidul fosforic de extracţie destinat fabricării îngrăşămintelor îşi menţine pînă în prezent o poziţie prioritară şi este singurul produs la noi.

O reacţie chimică generală explică procesul de formare a acidului fosforic, cu obţinerea fosfogipsului:

$$Ca_{10}F_2(PO_4)_6 + 10\ H_2SO_4 + x\ H_2O = 10\ CaSO_4 \cdot x\ H_2O + 6H_3PO_4 + 2HF.$$

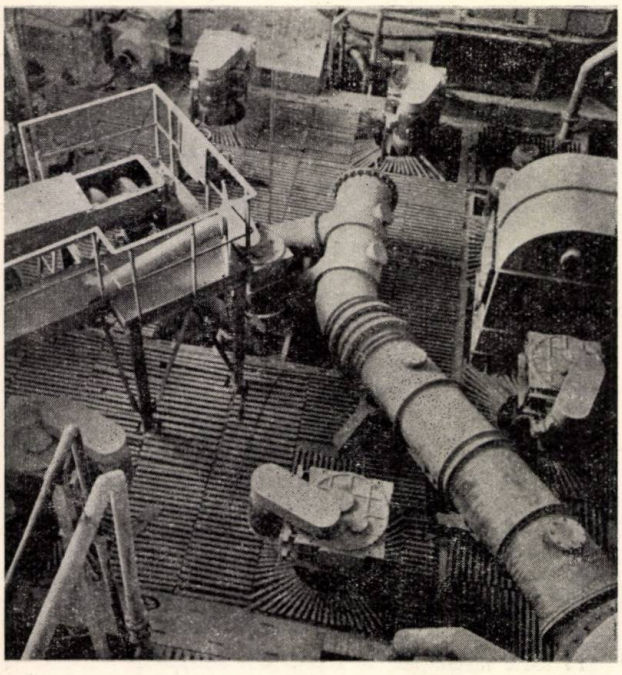


Fig. 2. Cuva de reacţie Saint-Gobain U.C.B. (vedere de sus).

Procesul se realizează într-unul sau mai multe vase prevăzute cu agitatoare, într-un interval de timp de 4 pînă la 12 h, cînd are loc şi cristalizarea sulfatului de calciu.

Suspensia de sulfat de calciu în soluţia de acid fosforic se trece la filtrare pe filtre orizontale cu funcţionare continuă cînd se separă sulfatul de calciu, care se trimite la haldă, obţinîndu-se acid fosforic de 29—32% P_2O_5.

Acidul fosforic se concentrează apoi la 42 sau 54% P_2O_5, în concentratoare, în vacuum, protejate antiacid.

Prima instalaţie de acid fosforic din ţara noastră, care serveşte pentru fabricarea îngrăşămintelor compuse pe bază de fosfaţi de amoniu, lucrează după procedeul Dorr Oliver, fiind echipată cu reactoare în cascadă şi cu filtre bandă cu cupe Giorgini.

Alte instalaţii în exploatare s-au în construcţie se bazează pe procedeul Saint Gobain, avînd cuvă de reacţie unică (fig. 2) şi filtru carusel UCEGO (fig. 3).

Ambele procedee sînt de tipul dihidrat şi asigură din reacţie, acid fosforic de 30—32% P_2O_5.

Preocupările în dezvoltarea fabricării acidului fosforic întreprinse la noi în ţară au dus la realizarea unei tehnologii proprii (fig. 4).

În prezent pentru dezvoltarea producţiei de acid fosforic de extracţie se întreprind cercetări multiple, care urmăresc atît ameliorarea schemelor clasice în vederea simplificării lor, cît şi realizarea de utilaje cu performanţe superioare.

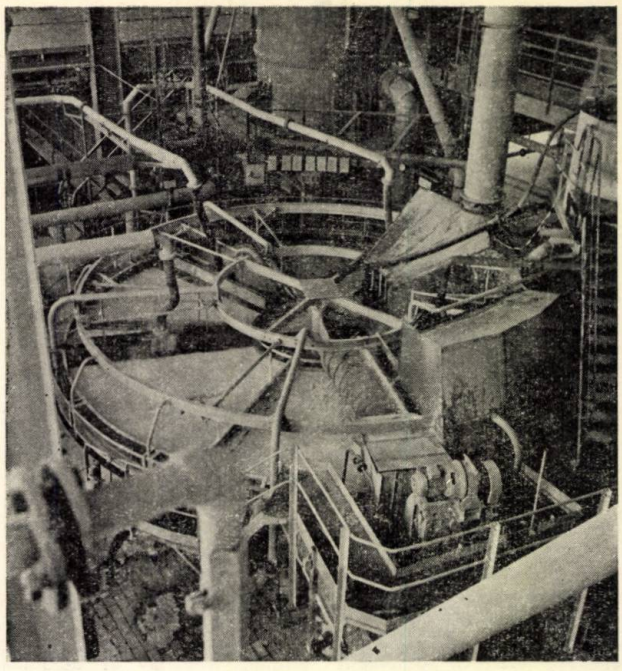


Fig. 3. Filtru U.C.E.G.O.

De asemenea, o atenţie deosebită se acordă procedeelor „semihidrat", cît şi investigarea altor căi prin care se urmăreşte o ridicare a randamentului de extracţie a P_2O_5 din rocă şi obţinerea directă a unui acid concentrat de 45—52% P_2O_5, eliminîndu-se astfel faza de concentrare.

Problema principală în fabricarea acidului fosforic rămîne, totuşi, consumul ridicat de acid sulfuric, pe care-l necesită,

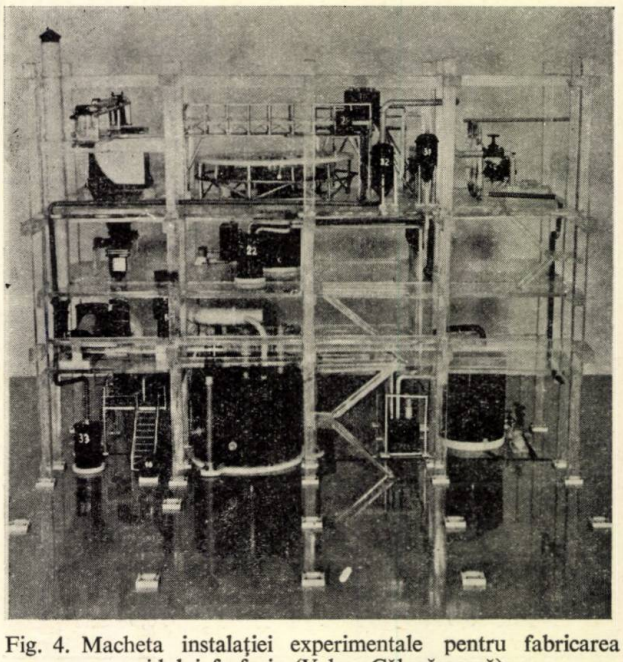


Fig. 4. Macheta instalaţiei experimentale pentru fabricarea acidului fosforic (Valea Călugărească).

ceea ce explică apariţia procedeului de fabricare a acidului fosforic folosind pentru descompunerea fosfaţilor acid clorhidric (I.M.I.) şi mai recent preocupările de a se utiliza la descompunere acid azotic.

Din reacţia chimică prezentată reiese că acidul sulfuric nu a servit în proces decît pentru a descompune roca cu fosfor şi pentru a fixa calciu, el găsindu-se practic integral în sulfatul de calciu (fosfogips) ce se elimină ca deşeu.

Pentru producerea unei tone de P_2O_5 în acid fosforic, respectiv în îngrăşăminte pe bază de fosfaţi de amoniu, în funcţie de calitatea fosfaţilor utilizaţi, se consumă 2,6—3,2 t acid sulfuric (tabela 6) rezultînd aproximativ 3,6—5 t fosfogips ce trebuie depozitat, astfel încît la marile fabrici de îngrăşăminte, se crează depozite imense de mil. t de gips.

Se evidenţiază influenţa negativă a compoziţiei rocilor cu fosfor de calitate medie şi inferioară, în special cu raport ridicat CaO/P_2O_5 ce determină un consum sporit de acid sulfuric la tona de substanţă activă produsă, fapt ce trebuie avut în vedere în raport cu condiţiile şi posibilităţile de achiziţie de fosfaţi de pe piaţa mondială.

Dificultatea depozitării fosfogipsului rezultat la prelucrarea acidului fosforic, care în numeroase situaţii nu poate fi evacuat într-un efluent, necesitatea ameliorării costurilor de fabricaţie a îngrăşămintelor şi creşterea cererii de sulf care s-a accentuat în ultimul timp determinînd o creştere aproape continuă a preţului sulfului pe piaţa mondială, a preocupat pe tot mai mulţi producători pentru valorificarea acestor depozite artificiale de gips. Astfel şi-au găsit aplicare o serie de procedee industriale:

1. Fabricarea sulfatului de sodiu din fosfogips şi carbonat de sodiu, procedeu românesc, aplicat la Valea Călugărească, pentru o producţie de circa 30 000 t/an (fig. 5).

2. Producerea sulfatului de amoniu îngrăşământ din fosfogips după procedeul uzinei din Linz Austria.

3. Fabricarea de ipsos din fosfogips pentru construcţii şi a plăcilor prefabricate din ipsos pentru finisaje interioare, procedeu ce şi-a găsit o anumită extindere în Anglia, R. F. Germană, Israel ş.a.

4. O metodă care se impune şi care ar putea să ajungă să consume integral acest deşeu este aceea de producere a acidului sulfuric din fosfogips asigurînd reintegrarea în circuit a sulfului.

Prin adaptarea procedeului Muhler Kuhne, de fabricare a acidului sulfuric din anhidrit sau gips natural, aplicat industrial în R.D.G., Anglia, Austria şi alte ţări, s-au realizat experimentări încununate de succes, care au demonstrat posibilitatea de utilizare a fosfogipsului la fabricarea acidului sulfuric.

Dezavantajele procedeului constau în aceea că necesită un fosfogips cu o anumită compoziţie chimică, cere un efort mare de investiţii şi un consum ridicat de combustibil.

Cea mai mare parte a acidului fosforic prevăzut să se producă în viitor este destinată fabricării îngrăşămintelor complexe pe bază de fosfaţi de amoniu, a căror producţie pe plan mondial este în continuă creştere, întrucît sînt îngrăşăminte cu proprietăţi superioare, avînd solubilitate ridicată a fosforului în apă, ceea ce le face să aibă o întrebuinţare mare în condiţii diverse în agricultură.

Îngrăşămintele compuse, pe bază de fosfaţi de amoniu, pot fi fabricate într-o gamă largă de sortimente, cu compoziţie foarte variată, în ceea ce priveşte raportul dintre elementele nutritive azot, fosfor, prin adăugarea în proces a unei soluţii concentrate de azotat de amoniu. De asemenea, se pot produce şi sortimente ternare dacă se completează compoziţia acestora prin adaos de săruri de potasiu.

În conformitate cu cerinţele agriculturii, industria noastră de îngrăşăminte realizează asemenea sortimente în două instalaţii din cadrul Combinatului de îngrăşăminte chimice — Tr. Măgurele.

Aici se produce în afară de fosfat diamoniacal avînd compoziţia medie 16N-48 P_2O_5 şi sortimente cu adaos de azotat de amoniu de tipul 23—23—0 şi cu sare de potasiu de tipul 15—30—15.

Schema simplificată de producere a acestor îngrăşăminte din prima instalaţie în funcţiune la Tr. Măgurele, este reprezentată prin următoarele faze tehnologice mai importante: acidul fosforic este neutralizat cu amoniac; la suspensia formată se adaugă o soluţie concentrată de azotat de amoniu şi sare de potasiu după caz, şi apoi se granulează în amestec cu material uscat recirculat în proporţie de 1:5—1:10. Produsul granulat, cu umiditate în jur de 6% este uscat cu gaze calde, în uscătoare rotative şi apoi sortat. Cea mai mare parte din acesta este recirculat la granulare, şi o fracţiune redusă 1/5; 1/10 se condiţionează prin răcire şi pudrare şi se trimite la depozit, se ambalează şi se expediază (fig. 6).

Procedeul prezintă dezavantajul că vehiculează, prin recirculare, cantităţi foarte mari de produse. În ultimul timp

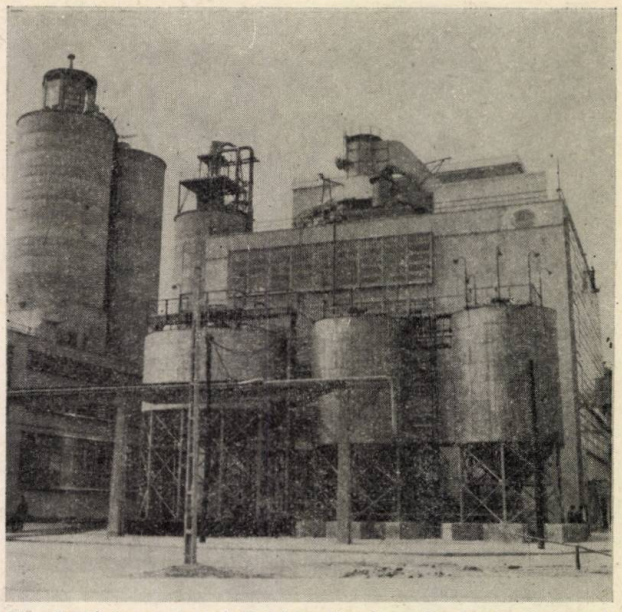


Fig. 5. Vederea instalaţiei de sulfat de sodiu din fosfogips de la U.I.C. — Valea Călugărească.

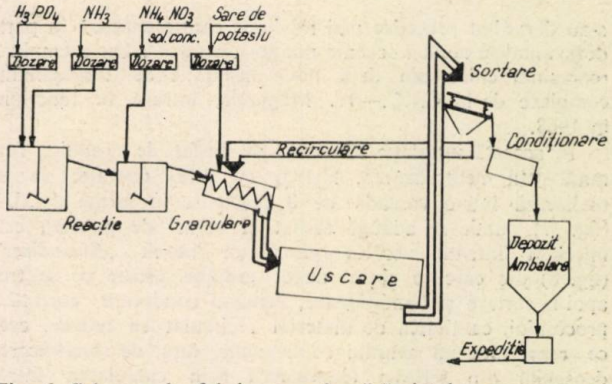


Fig. 6. Schema de fabricare a îngrăşămintelor compuse pe bază de fosfaţi de amoniu după procedeul clasic.

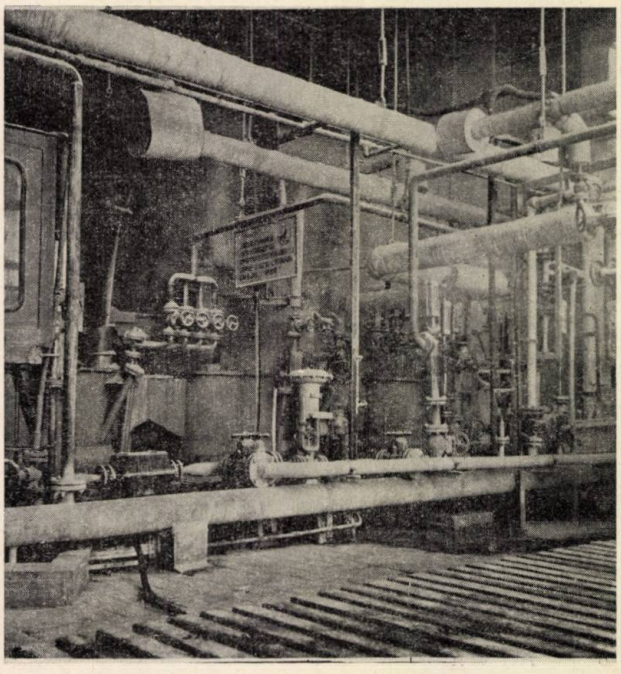


Fig. 7. Serie de reactoare în formă de „U."

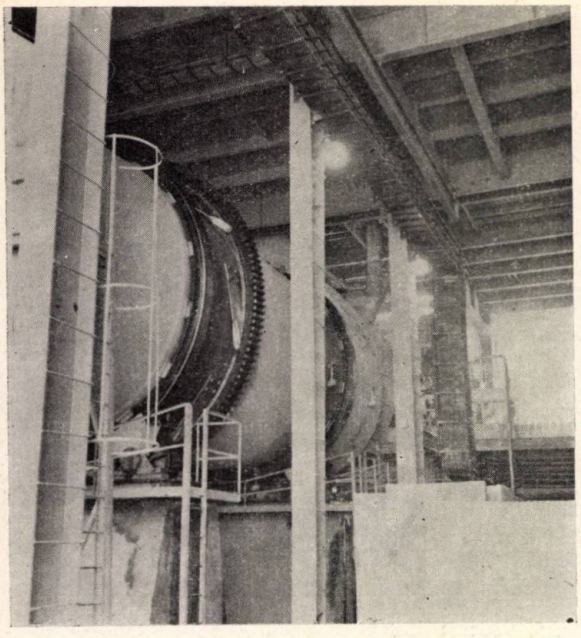


Fig. 8. Uscător — granulator „Sferodizer".

s-au dezvoltat procedee mai moderne care atenuează în parte dezavantajele acestei scheme numită „clasică". Un exemplu îl reprezintă chiar cea de-a doua instalaţie de îngrăşăminte complexe de la C.I.C.—Tr. Măgurele, intrată în funcţiune în 1968.

În această instalaţie suspensia de fosfat de amoniu, formată prin neutralizarea, N_3PO_4 cu NH_3 operaţie ce se realizează într-o cascadă de 8 reactoare în formă de „U" (fig. 7), unde se adaugă azotat şi săruri de potasiu, este injectată într-un uscător granulator numit „Sferodizer" (fig. 8) din care se obţin direct granule uscate ce se trec apoi la sortare şi condiţionare. Printr-o conducere corectă a procesului, cantitatea de material recirculat se reduce, ceea ce reprezintă un avantaj suplimentar, faţă de simplificarea deosebită din schema tehnologică prin cumularea într-o singură operaţie a celor două faze principale ale procesului tehnologic: granulare şi uscare.

Avantajele economice pe care le prezintă instalaţia echipată cu „sferodizere" în comparaţie cu o instalaţie clasică sînt evidenţiate prin unii indici constructivi şi de consum specific aşa cum rezultă din tabela 5.

Tabela 5

Nr. crt.	Indici	U.M. (raportat la produs fizic)	Instalaţie clasică	Instalaţie cu sferodizere
	I. *Indici constructivi*			
1	Greutăţi echipamente instalate	t/t zi produs	1,96	1,15
2	Suprafaţa desfăşurată construită	m^2/t zi produs	15,2	6,25
	II. *Consumuri de utilităţi*			
3	Energie electrică	kWh/t	52,5	45
4	Gaz metan	m^3/t	31	21,5
5	Abur	kg/t	48	40
6	Aer comprimat	Nm^3/t	—	70

Se evidenţiază faptul că prin nici unul din cele două procedee nu se pot fabrica sortimente de îngrăşăminte mai bogate în azot, cu raportul 2:1, aşa cum se cere în prezent în agricultură, întrucît ambele procedee utilizează ca sistem de uscare contactul dintre gazele calde şi produs, ceea ce favorizează descompunerea cu pericol de accidente grave şi chiar explozii în cazul sortimentelor bogate în azotat de amoniu.

Pentru obţinerea unor asemenea sorturi de îngrăşăminte, bogate în azot, pe bază de acid fosforic, cît şi pentru ameliorarea condiţiilor economice de fabricaţie, s-au dezvoltat mai multe procedee, ca: procedeul Fisons — cu topituri, sau procedeele S.A.I. sau T.V.A., care printr-o operaţie combinată de neutralizare şi granulare pe suport de retur, obţin concomitent pe seama căldurii de reacţie şi uscarea produsului.

★

Industria noastră de îngrăşăminte cu fosfor şi compuse reprezintă imaginea evoluţiei tehnologice ce a avut loc pe plan mondial în perioada în care s-a dezvoltat. Faţă de progresul tehnologic ce se înregistrează în continuare şi în acest sector, se impune analizarea cu discernămînt a tot ceea ce este nou şi adoptarea în raport cu condiţiile noastre specifice a soluţiilor optime sub raport tehnic şi economic. O asemenea cerinţă este obligatorie întrucît este generatoare de efecte economice deosebit de importante ţinînd seama de dimensiunile mari pe care le are industria de îngrăşăminte, cît şi prin dezvoltare ce i se prevede în continuare, solicitînd eforturi deosebit de mari, care trebuie să se ramburseze în condiţii cît mai avantajoase prin creşterea producţiei agricole.

O dată cu dezvoltarea industriei noastre de îngrăşăminte s-a extins activitatea de cercetare şi proiectare, antrenînd în acest domeniu, un potenţial tehnic tot mai important. Participarea efectivă la construcţia acestor unităţi de îngrăşăminte, cît şi cîştigarea unei experienţe bogate în exploatarea instalaţiilor realizate, a creat condiţiile ca aportul propriu în construcţia uzinelor de îngrăşăminte cu fosfor şi compuse să devină tot mai important, ajungînd în situaţia ca în ultimul timp să fie posibilă extinderea acestei activităţi şi pentru construirea unor asemenea fabrici în străinătate.

Problema principală pe care o ridică actualul stadiu de dezvoltare tehnologică a producţiei mondiale de îngrăşăminte cu fosfor este aceea a consumului mare de acid sulfuric respectiv de sulf.

Producţia mondială de sulf în diverse forme în 1966 a fost de peste 31 mil. t repartizată astfel: sulf elementar 16,8 mil t, pirită 9,6 mil. t, alte surse 5,0 mil. t.

Aproximativ jumătate din toată această producţie a fost consumată în industria de îngrăşăminte, în care rolul principal l-au avut îngrăşămintele cu fosfor.

Creşterea cererii de sulf pe plan mondial a determinat, în special, în ultimii patru ani o ridicare substanţială a preţului sulfului pe piaţă mondială, astfel: dacă în 1964 tona de sulf C.I.F. portul Rotterdam era de circa 24 $ în 1968 a fost de 47—50 $. În prezent însă procesul de urcare a preţului sulfului a stagnat şi chiar manifestă unele tendinţe de regres, fără ca această schimbare recentă pe piaţa sulfului să modifice tendinţele în dezvoltarea producţiei de îngrăşăminte.

Dacă se iau în consideraţie calculele recente cu privire la evoluţia producţiei mondiale de îngrăşăminte pînă în 1980, perioadă în care pentru îngrăşămintele cu fosfor se prevede o creştere medie anuală între 6—7%, consumul de îngrăşăminte fosfatice în lume se apreciază că va ajunge în 1975 la circa 28 mil. t P_2O_5, ceea ce va determina o creştere a necesarului de sulf la circa 24 mil. t reprezentînd aproape de 3 ori nivelul consumului actual.

Problema consumului de acid sulfuric în industria de îngrăşăminte nu este suficient a fi privită numai prin prisma disponibilităţilor mondiale de materii prime cu sulf, dacă se ţine seama de faptul că ionul sulfat nu reprezintă un factor nutritiv activ decît într-o foarte mică măsură, ci are numai un rol de agent chimic de dezagregare, ci şi de aspectele economice pe care le determină fabricarea îngrăşămintelor prin utilizarea de acid sulfuric (tabela 6).

Tabela 6

CONSUMUL DE ACID SULFURIC LA FABRICAREA ACIDULUI FOSFORIC
în funcţie de calitatea fosfaţilor naturali utilizaţi

Nr. crt.	Tipul de fosfat						Consumul de acid sulfuric MH t H_2SO_4/t P_2O_5
	Proveniența	Compoziţia					
		P_2O_5	CO_2	R_2O_3	F	CaO	
1	Kola	39	0,23	1,89	3	52,3	2,6
2	Maroc	34,15	3,36	0,83	3,56	52,32	2,795
3	Vietnam	34,23	—	3,4	3	45,7	2,538
4	Florida	33,12	3,3	3,82	3,195	46,81	2,655
5	Israel 29	29,5	8,5	0,6	3,2	52,0	3,175
6	Iordania	32,1	6,7	0,41	4	52,2	3,04
7	R.A.U.	29,45	6,5	1,52	3,45	47,6	2,985
8	Tunis 65/68	29,9	6,45	0,98	3,58	49,13	2,8

În condiţiile din S.U.A. dintr-un total de 63,4 \$/t P_2O_5 în acidul fosforic, reprezentînd cheltuielile directe, 35,33 \$/t constituie costul acidului sulfuric utilizat, (în condiţiile folosirii unui fosfat natural de calitate relativ bună, care necesită un consum de 2,75 t H_2SO_4/t P_2O_5).

În construcţia instalaţiilor de acid sulfuric în ultimele două decenii s-au realizat progrese deosebite care au dus atît la scăderea substanţială a costurilor de investiţii, cît şi a celor de exploatare şi prin aceasta preţul de cost a acidului sulfuric a devenit net determinat de costul sulfului.

Astfel, într-o instalaţie de 900 t/zi pe bază de sulf cu o valoare de investiţie de 2,6 mil. \$ din preţul de cost obţinut de 14,35 \$/t H_2SO_4, 13,2 \$ reprezintă preţul sulfului (la un cost de 40 \$/t sulf).

În condiţiile în care fabricarea acidului sulfuric se bazează pe alte materii prime decît sulful, aşa cum se prezintă situaţia şi în ţara noastră, efortul de investiţii cerut de această industrie, cît şi costul acidului produs este substanţial majorat.

După M. Heide, în condiţiile din Franţa investiţia specifică raportată la o instalaţie de 1 200 t/zi acid sulfuric, dacă pentru sulf este 1, pentru pirită este 2,5, iar pentru anhidrit este de circa 6.

De asemenea, costurile de fabricaţie ale acidului sulfuric sînt determinate într-o mare măsură de materia primă folosită.

În acest aspect se găseşte explicaţia preocupărilor intense ale producătorilor de îngrăşăminte, în a găsi noi soluţii tehnologice care să facă posibilă producerea de îngrăşăminte cu fosfor, fără consum de acid sulfuric respectiv de sulf.

Stimulaţi de aceste considerente tehnico-economice, producătorii de îngrăşăminte, în special, din Europa, care au fost tributari permanent sulfului american, au dezvoltat tehnologii care înlocuiesc acidul sulfuric la descompunerea fosfaţilor naturali cu acid azotic. Pe această cale s-au dezvoltat în Europa capacităţi de producţie la nivelul 4—5 mil. t/an îngrăşăminte.

Îngrăşămintele complexe obţinute prin atacul fosfaţilor naturali cu acid azotic prezentau dezavantajul că aveau o solubilitate redusă în apă a fosforului ce nu depăşea 50%, condiţie ce restrîngea sfera de utilizare a acestor îngrăşăminte făcîndu-le inaplicabile în ţara noastră, întrucît agricultura noastră solicită un grad de solubilitate mult mai ridicat de minimum 80%.

Cercetările şi perfecţionările din ultimii 10 ani, au demonstrat posibilitatea de depăşire a acestui „prag critic" realizîndu-se mai multe tehnologii, cum ar fi: Norsk-Hydro, Chemico, T.V.A., Stamicarbon şi SCHZ, prin care se obţin sortimente cu solubilitate în apă peste 80%, prin descompunerea fosfaţilor naturali cu acid azotic.

Aceste cercetări, alături de creşterea preţului sulfului pe piaţa mondială, explică actuala etapă de relansare a procedeelor de fabricare a îngrăşămintelor complexe prin atac cu acid azotic a fosfaţilor naturali şi interesul deosebit pe care îl acordă în prezent, acestor procedee, producătorii de îngrăşăminte.

Caracteristica generală a utilizării acidului azotic pentru descompunerea fosfaţilor naturali, care reprezintă şi un mare neajuns, este aceea că din reacţia de descompunere rezultă azotat de calciu, ce reprezintă o substanţă deosebit de higroscopică, care nu poate constitui un element component al unui îngrăşămînt.

În esenţă multitudinea de procedee care utilizează parţial sau integral acidul azotic ca agent de dezagregare a fosfaţilor naturali se deosebesc prin modul în care fixează calciul din fosfatul natural într-o altă formă decît ca azotat de calciu sau cum îl îndepărtează din masa de îngrăşămînt.

În cazul în care calciul rămîne în masa de îngrăşămînt, sortimentele ce se obţin sînt mai puţin concentrate în substanţă activă şi cele mai multe procedee care se încadrează în această categorie, dau produse avînd fosforul cu solubilitate redusă în apă.

Sistematizarea procedeelor de obţinere a îngrăşămintelor compuse prin utilizarea parţială sau integrală a acidului azotic, după criteriul de bază expus, s-ar putea înscrie în următoarea schemă:

PRODUCEREA ÎNGRĂŞĂMINTELOR COMPUSE PRIN UTILIZAREA PARŢIALĂ SAU INTEGRALĂ A ACIDULUI AZOTIC LA DESCOMPUNEREA FOSFAŢILOR NATURALI

I. *Prin înglobarea calciului în îngrăşămînt*

1. Procedeul sulfo-nitric
2. Procedeul fosfo-nitric
3. Procedeul nitro-sulfat (cu sulfat de amoniu sau potasiu)
4. Procedeul nitrocarbonic
5. Procedeul S.B.A.

II. *Eliminarea unei părţi a calciului din îngrăşămînt*

1. Procedeul Odda
2. Procedeul Kamka
3. Procedeul B.A.S.F.
4. Procedeul Hoechst-Uhde

III. *Eliminarea aproape totală a calciului din îngrăşămînt*

1. Procedeul Norsk-Hydro
2. Procedeul D.S.M.
3. Procedeul Chemico
4. Procedeul T.V.A.
5. Procedeul S.C.H.Z.

Procedeele înscrise în cele trei grupe, fără a epuiza întreaga gamă de scheme tehnologice se ce caută a se individualiza prin cercetări multiple ce se întreprind în acest domeniu reprezintă, procedeele cele mai cunoscute pînă în prezent.

Procedeele din a treia grupă sînt deocamdată singurele care răspund condiţiei de solubilitate ridicată în apă a fosforului.

Bibliografie

D a v i d e s c u D. „Agrochimia" Ed. Agrosilvică, Bucureşti, cap. I, VI, VIII.
* * * The World of N.P.K.S.N. **24**, iun. 1968, p. 9—13.
* * * Nitrogen N = 51 ian-febr, 1968, p. 26—28 şi 35.
* * * Phosphorus and Potassium nr. 36 iul.-aug. 1968 p. 16—19; 20—21; 24 şi 54.
* * * C.E.P. — Chemical Engineering Progress, oct. 1967 p. 17—46.
— European Chemical News — Large Plant Suplement sept. **27**, 1968, p. 23—28.
— The World of N.P.K.S. nr. 14 aug. 1967 p. 6—15.
— Chemical Engineering News **45**, nr. 13, 20 mart. 1967 p. 1 205.
— Chemical Engineering **75**, nr. 10, mai 1968 p. 94—96.
— Sulphur ian.-feb. 1968 nr. **74**, p. 27—29.
— Revue des produits chimique, **76**, nr. 1 371 15, iul. 1968 p. 301.
— Farm Chemicals **131**, nr. 1, ian. 1968, p. 29—32.
H e i d e, M. Choix de materieres premiere pour la fabrication d'acid sulfurique Chimie Industrie. Gènie chimique **97**, nr. 5, mart. 1967.
— Chemical Week — **99**, nr. 5, 30 iul. 1966, p. 44—46.
C a n n o r, I. M. Chemical Engineering Progress, **64**, nr. 11, nov. 1968, p. 59—65.
— British Chemical Engineering — Progress in chemical Engineering febr. 1969 **14**, nr. 2.
R e m i r e z, P. Chemical Engineering oct. **23**, 1967.
S t r e l z o f f, S. Chemical Engineering **15**, iul. 1968, p. 121—126.
— The Journal of World Phosphorus and Potassium nr. 21 febr. 1966, p. 6, 10, 18—26.
— Chemie et Industrie — Genie chimique 100, 9 nov. 1968 p. 1 431—1 436.
S l a c k, A. V. Farm Chemicals May 1967, p. 24—29 şi 62.
E l l w o o d, P. Chemical Engineering, feb. **26**, 1968 p. 124—126.
— World Survey of Sulphur Resources the British Sulphur Corporation Ltd. London 1966.
— Chemical Engineering. Progres **64**, nr. 5, p. 75—88.
— Phosphor and Potasium (p. 21—22) nr. 30 07.08.1967.
M o l d o v a n, I., P o p o v i c i, N. „Tehnologia Ingrăşămintelor minerale" Ed. tehnică Bucureşti, I.
* * * Phosphatic fertilizers-Properties and Proceses. The sulphur Institute Sec. Edition oct. 1966.
E l l w o o d, P., Chemical Engineering ian. 27. 1969.
— A World Survey of Phosphate Deposits (second edition) The British Sulphur Corporation Ltd. London.

20 DE ANI DE REALIZĂRI ÎN INDUSTRIA CHIMICĂ A REPUBLICII DEMOCRATE GERMANE

În cadrul revoluţiei tehnico-ştiinţifice care are loc în prezent în toate ţările dezvoltate, industria chimică deţine o deosebită importanţă. În anul 1962 din producţia totală industrială a R.D.G. 15% a fost produsă de către sectorul chimic, iar în anul 1968 peste 17%.

Dezvoltarea cu precădere a industriei chimice s-a început în anul 1958. De atunci s-au obţinut anual creşteri de producţie de 8,4% faţă de 5,8% în celelalte ramuri industriale. Introducerea produselor chimice în alte ramuri ale economiei se dezvoltă din an în an şi ajunge în prezent la 16%. Industria textilă îşi acoperă 1/4 din consumul de materiale cu produse chimice. În electrotehnică, utilizarea produselor din materiale plastice a crescut în anul 1967 cu 12% faţă de anul 1966.

În ultimii ani liniile principale de dezvoltare a industriei chimice au fost următoarele:

— majorarea producţiei ca urmare a prelucrării ţiţeiului şi, legat de aceasta, dezvoltarea unei chimii petroliere capabile de randament, după ce de zeci de ani, industria chimică s-a dezvoltat, pe baza zăcămintelor proprii de lignit, pe bază carbochimică;

— dezvoltarea producţiei de materiale plastice şi elastoplastice;

— creşterea producţiei produselor chimice pentru agricultură;

— majorarea producţiei fabricatelor înnobilate, cum sînt chimicale fotografice şi medicamente.

De asemenea, în anii viitori, economia naţională a R.D.G. va fi caracterizată, pe lîngă mecanizare şi automatizare, aplicarea prelucrării datelor şi folosirea energiei atomice, prin dezvoltarea industriei chimice şi prin extinderea folosirii la maximum a materialelor plastice în special. Cu creşterea gradului de prelucrarea ţiţeiului, cît şi prin folosirea gazului metan s-au creat posibilităţi de a se restrînge tot mai mult carbochimia, care din punct de vedere economic este foarte puţin rentabilă. Baza pentru aceasta o constituie ţiţeiul furnizat de U.R.S.S. pe calea „conductei prieteniei". În perioada 1963—1968 livrările au atins 25 mil. t.

Uzina de prelucrare a ţiţeiului Schwedt este cel mai mare producător de combustibil din R.D.G. Fiecare al doilea automobil circulă cu benzină sau combustibil Diesel de la Schwedt. În prezent, în Schwedt se prelucrează circa 4,3 mil. t ţiţei. Pînă în anul 1971 se va majora prelucrarea la 7 mil. t. De asemenea, în R.D.G. se perfecţionează continuu linia de transport pentru uleiuri minerale.

La sfîrşitul anului 1967 s-a dat în exploatare conducta dintre uzinele chimice Schwedt şi Buna, cît şi o conductă pentru combustibil de la Schwedt la Berlin. Anul viitor urmează darea în exploatare a conductelor dintre Schwedt şi Rostock, cît şi dintre Uzinele mari în Centrul chimiei din Halle.

În anul 1970 se va prelucra 14% din cantitatea de ţiţei importată. Din acest motiv se dezvoltă construirea instalaţiilor petrochimice din Leuna II; de asemenea se construiesc din ce în ce mai multe alte instalaţii, pe lîngă dezvoltarea capacităţilor de rafinării în uzina de prelucrarea ţiţeiului, pentru mărirea productivităţii, a producţiei de materiale plastice, a fibrelor sintetice şi a îngrăşămintelor.

Producţia de materiale plastice se majorează în R.D.G. de la 216 mii t în anul 1965, la 400 mii t în anul 1970, în special la PVC, polietilenă şi tipuri rezistente de polistirol.

Pentru mărirea sortimentului de materiale plastice, în cursul anilor viitori se vor îmbunătăţii proprietăţile tipurilor existente de materiale plastice prin combinare şi copolimerizare şi vor fi prelucrate în combinaţie cu alte materiale organice sau anorganice.

Prin aceasta se creează posibilităţi de a se prelucra în ramurile cu export intensiv, cum sînt construcţiile de maşini şi electrotehnică, mai multe materiale plastice, cît şi de a se aproviziona agricultura cu ţevi pentru irigare-drenare şi cu folii. De asemenea, ramurile construcţiilor şi a bunurilor de consum vor fi beneficiarii unei producţii de materiale plastice mărite.

Pentru producţia materialelor plastice este caracteristică dezvoltarea tipurilor noi de cauciuc. Sortimentul de cauciuc sintetic, prin schimbarea pe cauciuc de temperatură joasă se va îmbunătăţii calitativ. În anul 1970 se va atinge o producţie de cauciuc de circa 110 mii t.

Pe lîngă producţia bogată existentă de fibre Regenat pînă în 1970, producţia de materiale fibroase sintetice se va ridica de 2,5 ori adică 40—50 mii t fibre sintetice, în primul rînd fibrele poliamidice, poliacrilonitrilice şi fibrele poliesterice, care vor influenţa pozitiv sortimentul industriei textile şi de anvelope.

Cota de creştere anuală, de peste 10%, s-a atins în ultimii ani prin construirea noului Combinat de fibre chimice din oraşul

Guben, (capacitatea anuală 5 mii t mătase poliamidică), prin mărirea și raționalizarea instalațiilor existente în Uzina de fibre chimice din orașul Premnitz (fibre poliamidice și poliacrilonitrilice) și în Uzina de fibre din prașul Schwarza (mătase poliamidică).

În anul 1970 în R.D.G. se vor fabrica 440—450 mii t îngrășăminte minerale produse cu o eficiență mărită, cît și produse pentru protecția plantelor și combaterea buruienilor.

Centre de producție a mijloacelor de protecția plantelor și de combaterea buruienilor sînt: Uzina din orașul Fahlberg—List—Magdeburg, Fabrica de vopsele din orașul Wolfen, Combinatul electrochimic din orașul Bitterfeld și Uzina de sinteze din orașul Schwarzheide, care se specializează progresiv în produse agrochimice.

În momentul de față, producția anuală de erbicide din R.D.G. este suficientă pentru a asigura mărirea producției de cereale cu 3 mil. t/an.

O măsură importantă pentru atingerea limitei propuse a constituit-o înglobarea resortului de construcții chimice în cadrul industriei chimice, acțiune care a avut loc în anul 1968. Astfel, poate fi realizată unitatea necesară între cercetare, dezvoltare, proiectare, construcții, realizarea și darea în exploatare a instalațiilor chimice complete în interesul solicitanților din țară, cît și din străinătate.

De ani de zile, industria chimică nu a participat numai la activitatea de comerț exterior a industriei prelucrătoare a metalelor și a industriei ușoare, prin livrări importante, ci a devenit un factor important în comerțul exterior, prin exporturi proprii directe și prin comerțul cu licențe.

Pe lîngă exportul chimicalelor de bază, va crește în primul rînd și exportul produselor chimice înnobilate, în anul 1970 acesta reprezentînd cel puțin 2/3 din volumul comerțului exterior care se bucură de pe acum de cea mai mare răspîndire în 60 de țări unde se exportă preparate farmaceutice, produse chimice de larg consum, chimicale pentru menaj, produse din materiale plastice cît și produse agrochimice.

Industria chimică participă la lărgirea și adîncirea relațiilor economice externe ale R.D.G. cu țările în curs de dezvoltare, între altele prin livrarea materialelor pentru protecția plantelor și pentru combaterea dăunătorilor.

Influența chimiei cu toate ramurile ei și cu paleta bogată de produse a crescut foarte mult în toate ramurile economiei naționale și ale vieții de toate zilele. Chimizarea este un factor de seamă pentru dezvoltarea rapidă a forțelor de producție ale statului socialist, ea fiind una dintre liniile principale de dezvoltare a progresului tehnic.

Producția de materiale plastice din R.D.G. crește de la 216 mii t în anul 1965, la circa 400 mii t în anul 1970, în special la polietilenă, PVC și la tipurile rezistente mecanic de polistirol. Pentru mărirea sortimentului de materiale plastice în anii viitori, tipurile existente își vor modifica proprietățile prin combinații și copolimerizare, de asemenea se vor prelucra în amestec cu alte materiale organice și anorganice.

Pe baza exporturilor directe și a comerțului de licențe chimia a devenit un factor important în activitatea economică națională externă a R.D.G. În anul 1967, volumul export-import al ramurii industriale s-a cifrat la aproape 3 miliarde de mărci.

În specializarea și concentrarea producției industriale prelucrătoare ale materialelor plastice, în ultimii ani s-au obținut progrese importante. Producția industrială a putut să fie majorată de șapte ori.

O dezvoltare similară nu chiar atît de progresivă a avut loc și în industria locală prelucrătoare a materialelor plastice.

Inițial, sortimentul mărfurilor întreprinderilor centrale s-a distins prin producerea, în primul rînd, a semifabricatelor de Duroplast și a pieselor fabricate în forme pe baza metodelor tradiționale, din materiale cunoscute de mult timp. Pe lîngă acestea a existat, în faza ei inițială, producția de piese formate din Termoplast, care în următorii ani, a avut de înregistrat un avînt considerabil, prin producția de serie mare a materialelor termoplastice noi.

Produsele acestor grupuri de fabricare, care au fost executate cu metodele de presare în forme, de presări în etaje și cu turnare prin stropire și-au găsit aplicarea ca semifabricate, atît în țară, cît și în străinătate, în special în tehnica de izolare a industriei electrice și în electronică. Peste acestea, în raport cu volumul total s-a produs un număr considerabil de articole casnice din materiale plastice pentru larg consum.

Cererea altor ramuri industriale, în primul rînd, a construcțiilor de mașini și de vehicole, pentru piesele presate în forme și semifabricate din diferitele materii prime plastice, pe piața internă și externă a putut fi satisfăcută, spre mulțumirea diferiților solicitanți parteneri cooperatori și comercianți.

Hotărîtor pentru acest rezultat a fost cererea de materii prime noi, îmbunătățite calitativ, mai ieftine, precum și intensificarea productivității față de materialele convenționale.

Astfel, în dezvoltarea continuă a fost posibil să se producă și să se ofere și piese noi din rășini poliesterice, întărite cu fibre de sticlă. Adoptarea fabricării de faguri impregnați și întinși din hîrtie întărită pentru producția pieselor de construcții, pentru ramura construcțiilor, a oferit, pe baza proprietăților plăcilor de faguri, noi posibilități de aplicare. Producția de spumă de polistirol întărită în blocuri mari, începută în al 20-lea an de întemeiere a R.D.G. asigură industriei de construcții, aplicarea ei în combinație cu tablă ondulată de aluminiu, pentru piese de construcție ușoare, pentru construirea de hale de fabricație și hale depozite, în special pentru agronomie.

Producția de plăci din polistirol rezistent și durabil la lovituri pe baza procedeului de extrudere pe duze cu fantă lată asigură aceste prezumții.

Pe lîngă aceste procedee noi, au fost dezvoltate progresiv cele existente, prin îmbunătățiri tehnologice. Acest lucru se potrivește, în special pentru turnarea prin stropire a materialelor termoplastice. În anii trecuți, producția de piese formate din masă termoplastică a fost influențată de îmbunătățirea ofertei și a calității materiilor prime din materiale plastice. Dezvoltarea producției de piese din materie termoplastică a atins, în cadrul industriei centrale grupa de producție cea mai mare.

În ultimii ani, creșterea în măsură însemnată a materiei prime pentru materiale plastice a dus la prelucrarea, în concordanță cu cerințele industriei și ale comerțului, în capacități noi, excepțional de mari. Capacitățile nou create și cele existente au fost înzestrate, cu ajutorul unei organizații de producție modernă, corespunzător principiilor socialiste și au fost înzestrate conform noilor relații de cooperare cu scopul de a se mări rentabilitatea întreprinderilor și de a crește fondurile de bază productive, cît și pentru acoperirea mai bună și mai substanțială a necesităților crescînde, ale ramurilor industriale principale.

SCURTE COMUNICĂRI ★ ★ ★

G. Ostrogovich, R. Vidac şi Elena Catalina: **Prepararea metilendiureei şi a 1,5-metilenbiuretului (2,4-dioxohexahidro-s-triazinei)**

A. **Prepararea metilendiureei**

Metodele de preparare a metilendiureei descrise anterior în literatură [1, 2, 3, 4] nu sînt satisfăcătoare în privinţa randamentului, a purităţii sau a reproductibilităţii.

1. Metoda indirectă, peste metilen-*bis*-acetiluree, preconizată de O. Diels şi R. Lichte [1], conform schemei:

uree → acetiluree → metilen-*bis*-acetiluree → → metilendiuree

duce la un produs impur, din cauza utilizării hidroxidului de potasiu pentru dezacetilare. Efectuînd dezacetilarea prin amonoliză cu hidroxid de amoniu 25%, în exces, în vas de presiune încălzit pe baie de apă la 100°C, timp de şase ore, s-a obţinut metilendiuree pură, cu p.t. = 203°C şi randament de 75%, în raport cu metilen-*bis*-acetilureea. Randament în raport cu ureea: 36%.

2. Repetînd procedura descrisă într-un brevet [2], conform căruia ureea este adusă în reacţie cu trioxan, s-a constatat că nu se produce condensarea, deoarece în condiţiile date trioxanul rămîne nescindat.

3. F. B. Slezak şi colaboratorii [3, 4] prepară o metilendiuree „brută" prin condensarea ureei în mare exces cu formaldehidă în soluţie apoasă, care dă un randament în produs brut cu p.t. 210—220°C, de 88—98% în raport cu formaldehida şi 29,3—33,6% în raport cu ureea. Intervalul foarte larg de topire (210—220°C, comparativ cu p.t. 203°C al metilendiureei pure) denotă că produsul astfel obţinut este un amestec format în mare parte din policondensate cu conţinut mai mare de grupe metilenice (dimetilentriuree, p.t. 231—233°C [5], trimetilentetrauree, tetrametilenpentauree, p.t. 242—246°C [6] etc.).

Prepararea metilendiureei din uree şi p-formaldehidă.

În prezenta lucrare s-a preparat metilendiureea prin condensarea ureei cu formaldehidă generată treptat prin depolimerizarea *p*-formaldehidei în acetat de etil şi o cantitate mică de acid acetic glacial, în prezenţa catalitică a acidului clorhidric:

$$HO{-}(CH_2{-}O)_nH \rightarrow n\,CH_2O + H_2O$$

$$CH_2{=}O + 2H_2N{-}CO{-}NH_2 \rightarrow$$

$$\rightarrow H_2C\begin{matrix}NH{-}CO{-}NH_2\\ \diagdown\\ \diagup\\ NH{-}CO{-}NH_2\end{matrix} + H_2O$$

Randament de 72—75% în produs pur

Partea experimentală. 31 g *p*-formaldehidă (≈ 1 mol CH_2O) şi 132 g (2,2 moli) uree în 2 l acetat de etil uscat plus 50 ml acid acetic glacial şi 5 ml acid clorhidric concentrat se fierb pe baie de apă la reflux, timp de 60 ore. După răcire se filtrează produsul brut. Pentru recristalizare se reia cu 2 l alcool etilic 60%, care conţine 1% amoniac, fierbînd un timp cu cărbune. După filtrarea acestuia şi răcirea soluţiei se obţin 95—99 g metilendiuree, (ace mătăsoase cu p.t. 203°C).

Analiză

$C_3H_8O_2N_4$

calculat, %: C 27,27; H 6,06; N 42,42

găsit, %: C 27,1; H 6,1; N 42,4

B. **Prepararea 1,5-metilenbiuretului (2,4-dioxohexahidro-*s*-triazinei)**

Metodele de preparare a acestei substanţe, descrise anterior în literatură, şi anume prin tratarea metilendiureei cu acid clorhidric concentrat [1], respectiv prin încălzirea ei sub presiune redusă în curent de aer [7], nu sînt practic valabile din cauza randamentului şi a purităţii scăzute a produsului [3, 4]. Reproducînd procedeul [1] nu s-a obţinut produsul căutat. El nu a putut fi obţinut [3] nici după procedeul [7]. F. B. Slezak şi colaboratorii [3, 4] obţin, cu randament de 70%, 1,5-metilenbiuret impur, cu temperatura de descompunere mai mică de 300°C, prin încălzirea metilendiureei la temperatura de 200—230°C în diluanţi inerţi, la reflux (de exemplu în nitrobenzen). Acest produs diferă însă de cel sintetizat de autorii prezentei lucrări, după cum se arată mai jos, şi a cărei structură şi puritate sînt certe, întrucît are acelaşi punct de topire (291—292°C) ca şi cel obţinut de A. Piskala şi J. Gut [8a] prin hidrogenarea catalitică a 2,4-dioxotetrahidro-*s*-triazinei („formoguanamidei") (v. şi [8b]).

În prezenta lucrare s-a realizat transformarea metilendiureei în 1,5-metilenbiuret prin simpla topire a metilendiureei şi menţinerea topiturii la temperatura de 203—220°C, sub amestecare continuă, pînă cînd se elimină 95—100% din cantitatea teoretic necesară de amoniac:

$$H_2C\begin{matrix}NH{-}CO{-}NH_2\\ \diagdown\\ \diagup\\ NH{-}CO{-}NH_2\end{matrix} \rightarrow$$

$$\rightarrow H_2C\begin{matrix}NH{-}CO\\ \diagdown\\ \diagup\\ NH{-}CO\end{matrix}NH + NH_3$$

Produsul brut se extrage cu apă, iar partea nedizolvată se recristalizează din acelaşi solvent, obţinîndu-se 1,5-metilenbiuret pur, cu p.t. 291—292°C. Randamentul relativ scăzut de 35% are o importanţă cu totul minoră faţă de extrema simplitate a procedeului.

Identitatea produsului a mai fost verificată şi prin acetilare, obţinîndu-se 1,5-diacetil-1,5-metilenbiuret, p.t. 214—215°C, cunoscut din literatură [9 a] (v. şi [9 b]).

Partea experimentală. 66 g metilendiuree se topesc repede într-un creuzet de porţelan încălzit pe baie de nisip. Topitura fluidă spumează puternic, datorită degajării de amoniac. Ridicînd treptat temperatura în decurs de 25 min, de la 203 la 220°C, masa de reacţie este menţinută într-o stare suficient de fluidă pentru a putea fi amestecată. Produsul devenit vîscos după 25 min de încălzire se răceşte parţial, se macerează cu 120 ml apă şi se filtrează la temperatura ambiantă. Partea nedizolvată se recristalizează din 600 ml apă, tratînd cu cărbune la fierbere. Se obţin 20 g 1,5-metilenbiuret, cu p.t. 291—292°C. Randament: 35%.

Printr-o recristalizare suplimentară, inclusiv tratamentul soluţiei cu cărbune, se elimină complet urmele de policondensate, astfel că produsul se obţine sub formă de cristale bine formate, cu feţe paralelogramice.

Analiză.

$C_3H_5O_2N_3$

calculat, %: C 31,30; H 4,35; N 36,52

găsit, %: C 31,4; H 4,5; N 36,4

1. Diels, O. şi Lichte, R. În: Ber., **59**, 1926, p. 2 278.
2. Luther, M. şi Haag, W., (I.G. Farbenindustrie), Brevet german 528582 1931; Frdl. **18**, p. 2 357.
3. Slezak, F. B. şi McElravy, H. A. Jr. (Diamond Alkali Co), Brevet S.U.A., 3035055, 1962; C.A. **57**, 1962, 11 218 d.
4. Slezak, F. B., Hirsch, A., Krimen, L. I. şi McElravy, H. A. jr. În: J. Org. Chem., **25**, 1960, p. 1 672.
5. Wanscheit, A. A., Naumova, S. K. şi Melnikova, J. P. În: J. Obsc. Him. **10**, (72), 1968, p. 1 940.
6. Zigeuner, G., Pitter, R., Berger, H. şi Rauch, H. În: Monatsh. Chem., **86**, 1955, p. 165; Z., 1959, p. 3 098.
7. Fahrenhorst, H. şi Scheuermann, H. Brevet german 694823, 1940; C.A., **35**, 5259, 1941.
8. *a.* Piskala, A. şi Gut, J. În: Collection Czechoslov. Chem. Commun., **26**, 1961, p. 2 519. *b.* Ostrogovich, A. şi Ostrogovich, G. În: Gazz. Chim. Ital. **66**, 1936, p. 48.
9. *a.* Piskala, A. şi Gut, J. În: Collection Czechoslov. Chem. Commun., **27**, 1962, p. 1 562. *b.* Ostrogovich, A. şi Ostrogovich, G. În: Gazz. Chim. Ital., **68** 1938, p 696.

● ● ●

I. Peteu

EPURAREA SARAMURII ÎN INDUSTRIA SODEI

Toate saramurile naturale și artificiale conțin impurități de calciu, magneziu și ioni sulfat care creează dificultăți în procesul de fabricare a sodei, prin incrustarea aparaturii, și în special a compartimentelor de răcire, cu depuneri de $CaCO_3$ — $Mg(OH)_2$, complecși insolubili cum ar fi $2MgCO_3 \cdot 2Na_2CO_3 \cdot 2NaCl$.

Aceste incrustări au drept consecință micșorarea capacității de producție a instalațiilor și impurificarea produsului finit, soda.

Din aceste motive, în toate uzinele de sodă, înainte de a intra în procesul de fabricație propriu-zis saramura este supusă unei operații prealabile de epurare.

În cele ce urmează ne propunem a examina operația de epurare a saramurii, în general, și, în special, metoda de epurare cu sodă și var.

Trebuie arătat că, pînă în prezent, nu se urmărește decît îndepărtarea ionilor de calciu și de magneziu și este total neglijată problema îndepărtării ionilor de sulfat SO_4^{--}, din lipsa unei metode de purificare economică.

Ionii de magneziu se precipită sub acțiunea hidroxidului de calciu adăugat la saramură sub formă de lapte de var, cînd se formează hidroxid de magneziu insolubil:

$$MgCl_2 + Ca(OH)_2 \rightarrow Mg(OH)_2 + CaCl_2$$

$$MgSO_4 + Ca(OH)_2 \rightarrow Mg(OH)_2 + CaSO_4.$$

Ionii de calciu, atît cei prezenți în saramură cît și cei introduși cu laptele de var, se precipită sub acțiunea carbonatului de sodiu adăugat sub formă de soluție de sodă.

Hidroxidul de magneziu și carbonatul de calciu precipitați se depun în decantoare speciale.

Procesul de precipitare a sărurilor de calciu și de magneziu este legat de o serie de fenomene fizico-chimice complexe, încă insuficient studiate.

La început se formează precipitate foarte hidratate — amorfe, în stare de dispersie fină, care conțin sărurile de calciu și de magneziu. Treptat, precipitatul amorf pierde prin maturizare caracterul hidrat și trece treptat în săruri neutre, cristaline.

Paralel cu desfășurarea procesului de cristalizare începe procesul de învelire a cristalelor, concreșterea lor și formarea unor agregate de cristalizare mari și compacte, cu aspect de flocoane.

In condiți experimentale, cristalele de carbonat de calciu au, de obicei, dimensiuni de la 1 la 10 microni, iar cristalele de hidroxid de magneziu abia ajung la dimensiuni de cîteva sutimi de microni. Din acest motiv, în timg ce cristalele de carbonat de calciu se depun cu viteza de 2,1 m/h, cristalele de hidroxid de magneziu nu se precipită. Decantarea unor astfel de precipitate nu este posibilă, decît dacă precipitatele în flocoane se unesc. Atunci precipitarea este „stabilizată", adică are loc în masă și se formează o delimitare categorică între stratul de suspensie și soluția limpede; se formează așa-numitul strat filtrant. „Stabilizarea" precipitării este condiția de bază pentru obținerea rapidă a unei saramuri complet limpezi. Dacă nu s-a reușit să se formeze stratul filtrant, deci nu s-a stabilizat precipitarea, flocoanele nu se unesc și cristalele, în special cele de hidroxid de magneziu, se depun foarte lent.

Trebuie menționat că flocoanele de hidroxid de magneziu, datorită caracterului gelatinos, acționează ca un coagulant, antrenînd cristalele precipitate de carbonat de calciu și formînd agregate mixte de carbonat și hidroxid de magneziu, cu viteză de sedimentare mărită.

În momentul precipitării, carbonatul de calciu formează ușor soluții suprasaturate. Această formație este însă condiționată de caracterul amorf al precipitatului și dispare la trecerea carbonatului în formă cristalină. Cînd separarea suspensiei se face prin decantare, în momentul limpezirii saramurii s-a lichidat și suprasaturarea cu ioni de calciu.

Se preconizează că pentru accelerarea procesului de decantare ar fi indicat să se returneze în decantor o parte din nămolul de carbonat de calciu și de hidroxid de magneziu separat. În felul acesta se adaugă saramurii în curs de limpezire cristale gata formate de carbonat de calciu și hidroxid de magneziu, care, jucînd rolul de germeni de cristalizare, ar crește în continuare prin învelire.

În practica uzinală, suspensia de saramură se introduce în decantor printr-un tub central, pînă la o anumită adîncime. Trebuie să se urmărească însă ca limita de despărțire, mai bine spus stratul filtrant dintre precipitatul stabilizat și saramura limpezită să se găsească ceva mai sus de capătul de deversare al tubului central. În felul acesta, stratul filtrant servește drept filtru. Saramura cu suspensii, în calea ei ascendentă, fiind obligată să parcurgă stratul filtrant, pierde flocoanele cristaline, care se îngreunează, devin compacte și se depun ușor.

Înălțimea stratului filtrant în stare de suspensie este determinată de durata perioadei în care procesul decantării este încă imperceptibil. Această perioadă este de circa 20—25 min, iar înălțimea stratului

filtrant este de 0,4 m. Deasupra acestui strat, saramura trebuie să fie limpede.

Pentru a se asigura o bună și o completă decantare, înălțimea saramurii limpezi deasupra stratului filtrant trebuie să fie de cel puțin 2 m.

Operația de epurare a saramurii în complexul ei, trebuie să asigure o îndepărtare a ionilor de calciu de 99—99,8% și a ionilor de magneziu, de 98—99%.

Pentru atingerea acestor performanțe este necesară dozarea precisă a reactivilor, alături de asigurarea unui anumit exces.

O importanță deosebită, pentru obținerea unor rezultate corespunzătoare, o prezintă ordinea în care se adaugă la saramură reactivii, precum și temperatura, durata și intensitatea amestecării saramurii cu reactivi.

Adaosul de reactivi trebuie să asigure în saramura epurată, un exces de ioni CO_3^{2-} și ioni OH^-.

Nerespectarea dozajului de reactivi indicat (excesul, în special, de ioni OH^-) înrăutățește brusc capacitatea de decantare a suspensiei. Este foarte important a se controla des conținutul excesului de reactivi în amestec.

O atenție deosebită trebuie acordată stabilității curentului de reactivi față de curentul de saramură. Cînd curentul de saramură brută este reglat cu precizie și se menține continuu și cînd concentrația soluției de sodă și a laptelui de var este constantă, oscilațiile în cantitatea reactivilor adăugați pot fi neînsemnate.

Nu se admit variații bruște în încărcarea reactorului. Curentele de saramură, lapte de var și soluție de sodă, bine reglate, se mențin tot timpul la aceleași debite, independent de necesarul de saramură epurată la secția de absorbție.

În ceea ce privește succesiunea adăugării reactivilor, aceasta se schimbă în funcție de conținutul în ioni Mg^{2+} în saramura brută, după cum urmează:

1) La purificarea saramurilor cu un conținut mare de Mg^{++} (raportul $Ca/Mg < 1$) se adaugă la saramură întîi laptele de var și numai după amestecare se adaugă soluția de sodă. Acest procedeu de precipitare oferă posibilitatea de a obține un precipitat cu o sedimentare bună, cu un conținut mare de hidroxid de magneziu.

2) La purificarea saramurilor cu un conținut mai mic de Mg^{2+} (raportul $Ca/Mg = 1$ sau apropiat) se adaugă mai întîi soluția de sodă și pe urmă laptele de var.

3) Purificarea saramurilor cu un conținut mic de Mg^{2+} și un conținut mare de Ca^{2+} (raportul $Ca/Mg > 1$) se face cu reactivii amestecați în prealabil. La amestecarea reactivilor are loc caustificarea sodei de către var (formarea NaOH), ceea ce asigură o viteză de sedimentare satisfăcătoare și un grad înaintat de separare a precipitatului.

Amestecarea cu reactivi trebuie să fie intensă și completă, însă nu trebuie să fie violentă. Din aceste motive, de obicei, reactorul nu este prevăzut cu amestecător.

Timpul de staționare în reactor a amestecului saramură — reactivi trebuie să asigure, pe lîngă amestecarea completă și uniformă a reactivilor de precipitare cu saramura, și definitivarea proceselor care preced cristalizarea precipitatului amorf. Timpul de staționare nu trebuie însă să permită formarea flocoanelor mari în reactor. Acest proces trebuie să se desfășoare în decantor.

S-a stabilit că, pentru amestecarea completă și uniformă a reactivilor de precipitare cu saramura, sînt suficiente 5—6 minute. Timpul pentru maturizarea precipitatului în reactor depinde de raportul dintre ionii Ca^{++} și Mg^{++} din saramura neepurată, de temperatură și de alte condiții de precipitare. Timpul de staționare a suspensiei în reactor a fost fixat la 20—30 min.

Temperatura saramurii se menține în jur de 20—22°C, în cazul unui conținut mare de magneziu. La coborîrea temperaturii sub 18°C, se înrăutățește decantarea soluțiilor și se dereglează funcționarea operației de epurare a saramurii.

Purificarea saramurilor cu un conținut mic de magneziu se face la 12°C.

Temperatura saramurii nu trebuie să varieze brusc, deoarece se dereglează funcționarea normală a decantoarelor.

După cum arată practica, pătrunderea aerului în saramură deranjează simțitor decantarea suspensiei. Pentru a se evita pătrunderea aerului în lichidele amestecate, toate știuțurile și capetele deschise ale țevilor pentru introducerea și evacuarea lichidelor trebuie să fie afundate în lichid.

La observațiile în condiții industriale s-a stabilit că viteza admisibilă de urcare a lichidului în decantor la 8°C este de 0,14 m/h, la 10°C de 0,4 m/h, iar la 12°C de 1,1 m/h.

Respectînd condițiile cerute pentru realizarea unei epurări eficiente, se poate obține la 1 m^2 suprafață a decantorului 1,0—1,3 m^3/h saramură epurată la parametrii prescriși.

Bibliografie

1. Peteu, I. și Dumitriu, N. Tehnologia sodei și a produselor sodice. Editura de stat didactică și pedagogică, București, 1960.
2. Peteu, I. și Dumitriu, N. Manufacture of soda. Editura didactică și pedagogică, București, 1967.
3. Cernev, B. F. Proizvodstvo Kalținirovanioi Sodii. Goshimizdat, Moskva, 1956.

◇ ◇ ◇

S. Lică

ASUPRA UTILIZĂRII AMALGAMELOR ALCALINE ÎN ACUMULATOARE ELECTRICE

Problema realizării unor surse electrochimice generatoare de curent electric rămîne mereu actuală. Numeroasele investigaţii care se efectuează pe plan mondial pentru obţinerea unor pile de combustie par a umbri cercetările asupra elementelor galvanice obişnuite sau a acumulatoarelor electrice. Totuşi, trebuie recunoscut că fiecare sursă electrochimică generatoare de curent îşi are rolul bine determinat şi o face aplicabilă într-un domeniu sau altul.

Recent, Cogley şi Butler [1] au făcut cercetări asupra elementului Li—CuF_2 caracterizat printr-o capacitate specifică mare $\left(1\,498\ \frac{wh}{kg}\right)$, de aproape trei ori mai mare decît a acumulatorului Zn | KOH | AgO. Trebuie observat însă că electrodul de litiu necesită utilizarea unui electrolit neapos.

C. Stepherd şi Langelon [2] au studiat efectul porozităţii electrozilor asupra capacităţii acumulatoarelor electrice. Folosind electrozi cu pori foarte fini, ei au reuşit să obţină celule cu o capacitate de aproape trei ori mai mare decît a celor obişnuite. Alţi autori [3], prin îmbunătăţirea compoziţiei anodului în acumulatoarele Zn | KOH | AgO, au reuşit să obţină o sporire a capacităţii acestor acumulatoare cu aproape 25%.

Pentru obţinerea surselor electrochimice cu capacitate ridicată, cercetările s-au orientat în ultimul timp spre utilizarea drept anozi a unor metale cu activitate electrochimică ridicată. În cercetările noastre anterioare [4, 5], se arată posibilitatea utilizării amalgamelor alcaline în celule electrochimice formate din amalgame alcaline şi halogenurile de argint corespunzătoare. Experienţele au arătat că, deşi au caracteristici superioare, aceste celule prezintă autodescărcare mare, ceea ce în practică constituie un mare neajuns.

În alte lucrări [6, 7], se arată că amalgamul de sodiu şi cel de potasiu şi-au găsit aplicare în celulele cu combustie cu amalgam. Aceste celule folosesc mercurul drept solvent metalic, sodiul sau potasiul drept combustibil, iar ca electrolit o soluţie alcalină.

În aceste celule amalgamul alcalin este capabil să debiteze o mare densitate de curent (3 000 A/m^2). cu polarizare relativ mică. Fenomenul este deosebit de important, deoarece el demonstrează că procesul care se desfăşoară pe electrod este rapid şi dă posibilitatea realizării unei surse de energie cu caracteristici superioare.

Astăzi, cînd problema realizării de surse electrochimice generatoare de curent pentru punerea în mişcare a automobilelor devine din ce în ce mai actuală, cercetările în acest domeniu capătă o importanţă deosebită.

În prezenta lucrare se dau date asupra folosirii cuplului electrochimic K(Na)Hg_2/KOH (NaOH)/Ag O (Ni_2O_3) drept acumulator cu mare capacitate specifică şi cu tensiune superioară acumulatoarelor existente.

Faţă de pilele de combustie, care folosesc amalgamul de potasiu sau de sodiu drept anod şi electrodul de oxigen drept catod, în soluţie de hidroxid de sodiu sau de potasiu, utilizarea amalgamelor alcaline drept anozi în acumulatoare prezintă avantaje, deoarece amalgamul nu mai trebuie să se formeze separat şi apoi să fie utilizat în celulă.

Principiul de funcţionare al acestui tip de acumulatoare se bazează pe principiul pilelor de concentraţie, respectiv amalgamele se formează direct în acumulator în timpul încărcării şi apoi se descompun la descărcare, cu refacerea mercurului.

Partea experimentală

Celula utilizată este prezentată în figura 1. Celula propriu-zisă (*A*) este formată dintr-un tub de sticlă prevăzut cu o ramificaţie laterală cu ∅ = 5 mm.

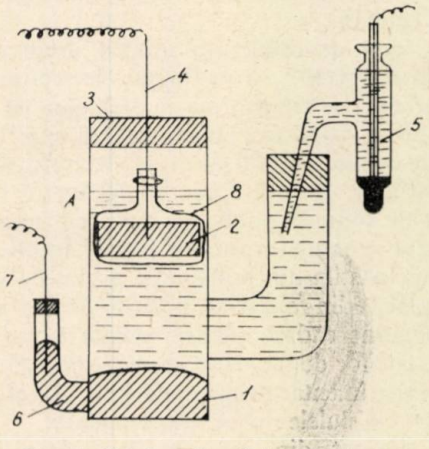


Fig. 1. Celula utilizată la experienţe:
1 — anod de amalgam; *2* — catod de oxizi; *3* — dop din cauciuc; *4* — fir conducător; *5* — electrod de comparaţie; *6* — mercur pentru contact; *7* — sîrmă de fier; *8* — înveliş de celofan.

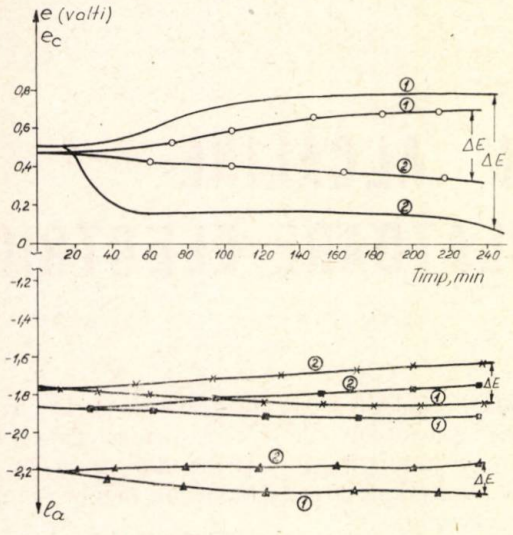


Fig. 2. Variația potențialelor electrozilor în timpul încărcării, descărcării:

1 — încărcare; *2* — descărcare; — ▲ — ▲ — electrodul de LiHg; — electrodul de argint; —O—O— electrodul de nichel; —x—x— electrodul de $NaHg_2$; —■—■— electrodul de KHg_2.

Legătura dintre această ramificație și interiorul celulei este asigurată prin intermediul unui fir de platină. Ramificația laterală este umplută cu mercur în care se introduce o sîrmă de fier ce face legătura între anodul celulei și exterior. De partea opusă a tubului se găsește o altă ramificație din sticlă, care comunică direct, pe principiul vaselor comunicante, cu celula principală. Această ramificație s-a construit în scopul utilizării electrodului de referință la determinarea potențialului anodului și al catodului. Pe fundul vasului *A* s-au introdus 2,4 ml Hg (36 g), care au constituit anodul. Electrolitul a fost format din 10 ml soluție KOH 40% sau NaOH 40%. Drept catod a servit o pastilă din pulbere de argint, presată în matriță la o presiune de 200 kg/cm² pe un fir de argint care a servit drept conductor de curent și apoi sinterizată la 600°C timp de 15 minute. Catodul astfel format s-a atașat prin intermediul firului conducător într-un dop de cauciuc, înfășurat într-un strat de celofan.

La o serie de celule s-a utilizat drept electrolit soluția de KOH 40% și în timpul electrolizei (încărcării) mercurul se transforma în amalgam de potasiu, iar argintul se oxida treptat la Ag_2O și apoi la AgO.

La alte celule, s-a utilizat drept electrolit soluția de NaOH 40% și, în acest caz, la încărcare se forma amalgam de sodiu la anod, iar la catod aceiași oxizi ca în cazul acumulatorului cu KOH. În alte cazuri, s-a înlocuit pastila din pulbere de argint cu o bucată dintr-o placă din electrod pozitiv de la acumulatoarele alcaline cadmiu-nichel, pentru a vedea comportarea oxizilor de nichel în asemenea acumulatoare.

S-a experimentat și acumulatorul Li(Hg)/LiOH 40%/AgO. Celulele s-au experimentat și cu un electrolit format din soluțiile de hidroxizi corespunzători, cu un adaos de policlorură de vinil. În acest caz, soluțiile de hidroxizi alcalini și de policlorură de vinil au format un electrolit păstos, care prezintă avantajul că nu curge la răsturnarea celulei.

În figura 2 este prezentată variația potențialelor electrozilor în timpul încărcării și al descărcării celulelor. Potențialele electrozilor au fost măsurate utilizînd ca electrod de referință electrodul Hg | Hg O | OH^-. Valoarea potențialului electrodului de referință, măsurată față de electrodul de calomel, a fost de 0,025 V. Electrolitul din interiorul electrodului de comparație a fost soluția de KOH 40%. Tensiunea electromotoare a celulei, formată din electrodul de comparație și electrodul cercetat, s-a măsurat cu ajutorul unui potențiometru înregistrator SERVOGOR, care are o mare impedanță de intrare, ceea ce permite măsurarea tensiunii cu precizia de $\pm$ 0,5 mV.

Din figura 2 se pot vedea variațiile potențialelor electrozilor la încărcare și la descărcare, în funcție de timp, la intensitate constantă a curentului. Astfel, la încărcarea celulelor cu un curent de 50 mA, electrodul de oxid de argint începe încărcarea la un potențial de 0,507 V, adică la potențialul oxidului AgO. Curba este similară cu cele obținute în literatură [8, 9, 10]. Autorii acestor lucrări au studiat introducerea unor metale nobile, Au și Pd, în compoziția electrodului de argint, în scopul reducerii palierului oxidului bivalent al argintului la acumulatorul Zn | KOH | AgO.

Tot din figură rezultă că electrozii cu amalgamele de Li, Na și K au o comportare superioară electrozilor de argint sau de nichel. Astfel, potențialul electrodului $NaHg_2$ în timpul încărcării la un curent de 70 mA prezintă o variație de 0,025 V, atît la încărcare cît și la descărcare, fenomen deosebit de important în funcționarea celulelor electrochimice generatoare de curent.

Această comportare se observă și pentru amalgamele de potasiu sau de litiu, curbele lor fiind aproape paralele cu cele ale electrodului de $NaHg_2$ cu deosebirea că sînt situate la potențiale diferite: LiHg — — 2,200 V și KHg_2 la — 1,880 V.

În figura 3 sînt prezentate curbele celulelor experimentale. Curbele sînt prezentate în diagrame semilogaritmice, utilizînd metoda lui S. B. Green [11] și a lui M. Stern și Geary [12], metodă care a fost dezvoltată în unele lucrări anterioare [5, 13].

Cu ajutorul acestor curbe s-au determinat parametrii celulelor γ și I_{cc}, care sînt trecuți în tabela 1.

Rezultă că toate celulele experimentate au tensiunea electromotoare E° superioară celor a acumulatoarelor existente. Celula LiHg | LiOH 40% | | AgO are E° cea mai mare, 2,705 V, cu aproape 300 mV mai mare decît celula, care folosește ca anod amalgamul de potasiu. Cînd se folosește același catod (spre exemplu oxidul de argint), tensiunile electromotoare sînt în ordine: 2,705, 2,435 și 2,300 V, corespunzătoare celulelor care utilizează drept anod amalgam de litiu, amalgam de potasiu și amalgam de sodiu.

Constanta tensiunii celulelor (γ) rezultată din tabela 1 reprezintă panta curbei celulei pentru o unitate logaritmică, iar constanta curentului celulei (I_{cc}) se obține din prelungirea curbei celulei pînă la valoarea tensiunii electromotoare E°, corespunzătoare fiecărei celule.

O constantă a curentului celulei I_{cc} mare arată, la fel ca și în cazul curentului de schimb pentru un

Tabela 1

PARAMETRII MAI IMPORTANȚI AI CELULELOR EXPERIMENTATE

Nr. crt.	Celula	Tensiunea electromotoare (E°), V	Ct. curentului de schimb (I_{cc}), A	Ct. tensiunii celulei (γ), V	Curentul de scurtcircuit (i_{sc}), A	Observații
1	LiHg | LiOH 40% | AgO	2,705	0,150	3,00	0,98	
2	KHg_2 | KOH 40% | AgO	2,435	0,250	2,00	2,50	
3	KHg_2 | KOH 40% | Ag_2O	2,075	0,150	1,750	1,72	
4	$NaHg_2$ | NaOH 40% | AgO	2,300	0,080	1,700	1,200	
5	$NaHg_2$ | NaOH 40% | Ag_2O	1,980	0,060	1,64	0,72	
6	KHg_2 | KOH 40% | Ni_2O_3	2,364	0,110	1,875	1,80	
7	KHg_2 | KOH 40% + PVC | AgO	2,425	0,030	1,925	0,400	

singur electrod, că procesele care au loc pe electrozi sînt rapide, iar celula este capabilă să debiteze curenți puternici. Valoarea constantei curentului celulei urmează aceeași regulă ca și curentul de scurtcircuit i_{sc}, așa cum rezultă din tabelă. Din acest punct de vedere, celula cu amalgam de potasiu este mai bună decît toate celelalte (ea are o constantă a curentului $I_{cc} = 0{,}250$ A și curentul de scurtcircuit $i_{sc} = 2{,}50$ A, la același mod de construcție).

Mai trebuie menționat că în celula nr. 7 din tabela 1 s-a adăugat la electrolit policlorură de vinil în proporție de un gram PVC la 2 ml KOH 40%, pînă ce electrolitul a devenit păstos.

Discuție

Problema acumulatoarelor bazate pe principiul pilelor de concentrație stă demult în atenția cercetătorilor [14, 16].

Astfel, sistemul $Zn \mid ZnBr_2 \mid Br_2$, descoperit de Bradley [15] în anul 1885, a fost reluat recent de Barnartt [14], deoarece prezintă o energie specifică mare: 26,11 $\frac{W \cdot min}{g}$.

Asupra acumulatoarelor care să utilizeze amalgamele alcaline drept anozi nu se cunosc date pînă în prezent. Principiul de funcționare al acestor acumulatoare este însă acela al pilelor de concentrație.

Astfel, celula formată din $K(Hg)_2 \mid KOH \mid AgO$, în timpul descărcării și al încărcării, lucrează după reacția:

$$2KHg_2 + 2AgO + H_2O \underset{\text{încărcare}}{\overset{\text{descărcare}}{\rightleftharpoons}} 2KOH + 4Hg + Ag_2O \qquad (1)$$

cu $E^\circ = 2{,}435$ V și

$$2KHg_2 + Ag_2O + H_2O \underset{\text{încărcare}}{\overset{\text{descărcare}}{\rightleftharpoons}} 2KOH + 4Hg + 2Ag \qquad (2)$$

cu $E^\circ = 2{,}075$ V.

După cum rezultă și din reacții, curba de descărcare a celulei are două paliere: unul la 2,435 V și altul de 2,075 V. Aceste paliere apar datorită celor doi oxizi ai argintului, AgO și Ag_2O, care au potențiale diferite (0,507 V și 0,147 V).

Palierul oxidului argintului bivalent, AgO, în cazul celulei amalgam de potasiu-oxid de argint, este destul de mic, așa cum rezultă din figura 2 (palierul se păstrează numai 20 min față de 240 min cît durează curba de descărcare a celulei). Acest neajuns se poate înlătura prin introducerea unor soluții de halogenuri în electrolitul acumulatorului, așa cum s-a arătat în alte lucrări [13].

Sistemul electrochimic $Zn \mid Zn\,Br_2 \mid Br_2$ a fost reluat, așa cum s-a arătat, datorită energiei sale specifice mari, comparată cu energia specifică a acumulatoarelor existente; astfel, acumulatorul nichel-cadmiu are o energie specifică de 12,86 $\frac{W \cdot min}{g}$ și cel argint-cadmiu 16,22 $\frac{W \cdot min}{g}$. Energia specifică a celulei $KHg_2 \mid KOH \mid AgO$ se poate calcula relativ simplu.

Se vede din reacție că pentru un mol KOH (56 g) sînt necesari 26,8 Ah (1 608 A min), care, multiplicat prin tensiunea electromotoare ($E^\circ = 2{,}435$ V) și divizat prin greutatea moleculară a hidroxidului de potasiu, dă energia specifică a acumulatorului, egală cu 68,9 $\frac{W \cdot min}{g}$. Această energie este de aproape trei ori mai mare decît cea a celulei secundare $Zn - Br_2$ și a acumulatorului $Zn - AgO$.

Calculată în același mod, energia specifică a celulei $Li \mid LiOH \mid AgO$ este 180,8 $\frac{W \cdot min}{g}$, cea a celulei $NaHg_2 \mid NaOH \mid AgO$ este 92,4 $\frac{W \cdot min}{g}$, iar cea a celulei $KHg_2 \mid KOH \mid Ni_2O_3$ este 66 $\frac{W \cdot min}{g}$.

Aceasta explică de ce în ultimul timp cercetările s-au orientat pentru studiul posibilității folosirii metalelor alcaline drept anozi în acumulatoarele electrice.

Deși celula $Li \mid LiOH \mid AgO$ are o capacitate specifică de aproape trei ori mai mare decît celula $KHg_2 \mid KOH \mid AgO$ și de nouă ori mai mare decît cea a acumulatorului $Zn \mid KOH \mid AgO$, aceasta are parametrii mai reduși decît ai acestor celule, așa cum rezultă din figura 3 și din tabela 1.

S-a demonstrat într-o altă lucrare [5] că puterea celulei este dată de relația:

$$P = Ei = EI_{cc} \cdot 10^{\frac{E^\circ - E}{\gamma}} \qquad (3)$$

în care:

E reprezintă tensiunea acumulatorului la un anumit curent;

i — curentul pe care-l debitează sursa în momentul măsurării tensiunii.

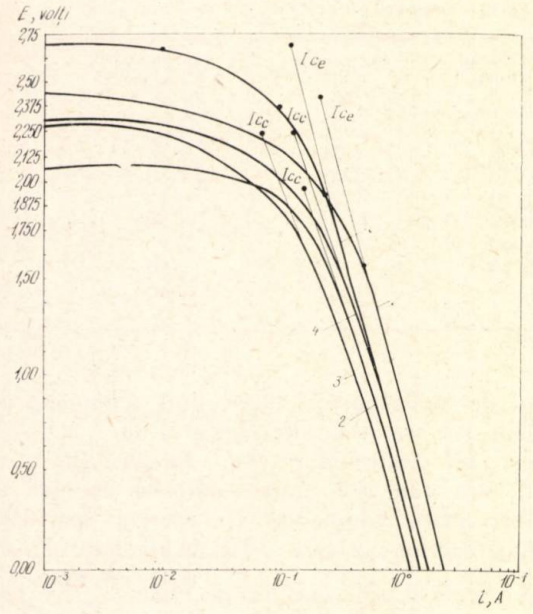


Fig. 3. Curbele celulelor experimentate:
1 — curba celulei KHg_2 | KOH 40% | AgO; *2* — curba celulei KHg_2 | KOH 40% | Ag_2O; *3* — curba celulei $NaHg_2$ | NaOH 40% | AgO; *4* — curba celulei KHg_2 | KOH 40% | Ni_2O_3; *5* — curba celulei LiHg | LiOH 40% | AgO.

Curentul dat de acumulator este exprimat în funcție de parametrii celulei:

$$i = I_{cc} \cdot 10^{\frac{E^\circ - E}{\gamma}} \qquad (4)$$

unde I_{cc} reprezintă constanta curentului celulei și este egală cu:

$$I_{cc} = i_{oc} \left(\frac{i_{oa}}{i_{oc}} \right)^{\frac{\overrightarrow{\beta_a}}{\overrightarrow{\beta_a} + \overleftarrow{\beta_c}}} \qquad (5)$$

În cazul discutat, i_{oc} și i_{oa} sînt curenții de schimb ai reacțiilor care se desfășoară pe catod și pe anod, iar $\overrightarrow{\beta_a}$ și $\overleftarrow{\beta_c}$ sînt pantele Tafel ale electrozilor individuali $(\overrightarrow{\beta_a}) + (\overleftarrow{\beta_c}) = \gamma$ — constanta tensiunii celulei.

Atît I_{cc} cît și γ rezultă din figura 3.

O altă caracteristică importantă care se obține ușor prin măsurare este curentul de scurtcircuit.

Acesta se obține din relația (4), înlocuind $E = 0$

$$i_{sc} = I_{cc} \cdot 10^{\frac{E^\circ}{\gamma}} \qquad (6)$$

Curentul de scurtcircuit al unei celule electrochimice generatoare de curent arată viteza maximă de reacție cu care se desfășoară procesele de electrod, cînd electrozii celulei sînt puși în scurtcircuit, și servește la determinarea puterii maxime pe care poate să o dea celula. Acest parametru are mare importanță în folosirea surselor electrochimice.

Comparînd celulele experimentale din punctul de vedere al curentului de scurtcircuit (conform tabelei 1), se observă că celula KHg_2 | KOH | AgO este cea mai indicată pentru aplicații practice. Cu toate acestea însă, celula care folosește amalgamul de litiu trebuie luată în considerație, deoarece posedă o tensiune electromotoare mare. Sporul de tensiune electromotoare prezintă în practică o importanță deosebită, deoarece aduce o mărire a puterii celulei. Pentru a vedea stabilitatea amalgamelor în timp, s-au construit celule și s-au lăsat un timp relativ îndelungat, măsurîndu-se capacitatea lor. Cea mai mare stabilitate prezintă amalgamul de sodiu, care după două săptămîni de la încărcare a dat peste 50% din capacitatea inițială.

Trebuie arătat că electrozii din amalgame alcaline sînt anozi care pot fi aplicați cu succes în practică, deoarece au avantaje nete față de anozii utilizați în prezent.

Bibliografie

1. Cogley, D și Butler, J. N. În: J. Electrochem. Soc., **113**, nr. 10, 1966, p. 1 074.
2. Stephard, C. și Langelon, H. C. În: J. Electrochem. Soc. **114**, nr. 1, 1967, p. 18.
3. Lică, S. și Ștefănescu, M. În: Electrotehnica, nr. 3, 1963, p. 99.
4. Lică, S. și Bodin, C. În: Bul. Acad. Mil., nr. 3, 1968, p. 89.
5. Lică, S. Revista de Chimie, **19**, nr.6, 1968, p. 316.
6. Hampel, A. și Clifford, F. În: Enciclopedia of Electrochem. 1964, p. 614.
7. Jandera, I. În: Chem. Listy, **60**, nr. 5, 1966, p. 592, cf. C.A. aug.
8. Malachesky, P. și Jasinski, R. În: J. Electrochem. Soc. **114**, nr. 12, 1967, p. 1 239.
9. Malachesky, P. și Jasinski, R. În: J. Electrochem. Soc. **114**, nr. 1, 12, 1967, p. 1 258.
10. Dirkse, T. P., Dewit, D. și Shoemaker, R. În: J. Electrochem. Soc. **114**, nr. 12, 1967, p. 1 196.
11. Green, S. B. și Green, N. D. În: Sc. Rep. A.F. 19 (604)8377, 1962.
12. Stern, M. și Gearv, L. A. În: J. Electrochem. Soc. **104**, 1957, p. 56.
13. Burlacu, I. și Lică, S. În: Revue Roumaine de Chimie, **12**, nr. 9, 1967, p. 1 099.
14. Barnartt, S. și Forit, D. A. În: J. Electrochem. Soc., **111**, nr. 11, 1964, p. 1 201.
15. Bradley, C. S. Patent S.U.A. 312802, 1885 și 409448, 1889.

Maria Ionescu—Bălceşti

Optimizarea instalaţiilor petrochimice cu multe stadii interconectate prin programare dinamică. Aplicaţie la o instalaţie de dezalchilarea toluenului

Procesele tehnologice din industria petrochimică se caracterizează prin desfăşurarea în stadii succesive interconectate, în care condiţiile de lucru şi performanţa unui stadiu influenţează pe cele din alte stadii.

Stabilirea regimului de lucru şi a dimensiunilor agregatelor componente, în condiţiile atingerii valorii extreme — minimă sau maximă — a unei funcţii de eficienţă reprezentativă, cu respectarea totodată a restricţiilor impuse de specificul tehnologic şi de caracterul proceselor şi operaţiilor lui unitare, constituie o problemă curentă de analiză operaţională, rezolvabilă prin metodele teoriei optimizării.

În cazul proceselor care pot fi descrise printr-un număr mare de relaţii matematice neliniare, în care intervine un număr mare de variabile şi liniarizarea nu este posibilă, deoarece ea necesită aproximări care introduc erori apreciabile în simularea procesului real, optimizarea trebuie să recurgă la programarea neliniară sau la principiul programării dinamice, formulat de R. Bellman, [1, 2].

Aplicarea principiului optimizării, cum mai este numit principiul programării dinamice, s-a dovedit deosebit de eficientă în cazul proceselor cu mai multe stadii.

O condiţie necesară pentru aplicarea principiului optimizării o constituie posibilitatea de a împărţi procesul în stadii succesive; utilizarea lui a putut fi extinsă şi în cazul stadiilor interconectate, în care decizia luată la un stadiu influenţează nu numai stadiile următoare, ci şi pe cele anterioare. Acesta este unul dintre cazurile date în aplicaţia numerică prezentată în continuare, unde se întîlnesc recicluri şi grupe de stadii care formează bucle închise.

În cazul optimizării unei instalaţii, stadiul poate fi privit ca un element matematic, care permite identificarea unităţilor componente ale procesului şi care poate fi constituit din mai multe agregate, mai multe utilaje sau chiar din părţi ale acestora sau poate fi o subdiviziune de timp. Totalitatea variabilelor care intervin în descrierea procesului pe un stadiu oarecare constituie starea lui. Pe măsură ce are loc deplasarea de la un stadiu la altul, în desfăşurarea procesului se modifică şi variabilele de stare, descrierea matematică a acestei treceri putînd fi făcută pentru cazul maximizării cu ajutorul relaţiei de recurenţă:

$$f_j(x_j) = \operatorname{Max}\ [g_j(x_j, y_j) + f_{j-1}(x_{j-1})] \qquad 0 \leqslant y_j \leqslant x_j. \tag{1}$$

În această relaţie $f_j(x_j)$ este valoarea funcţiei obiectiv cumulată pentru procesul cu j stadii, în care s-au parcurs stadiile de la 1 la j, numerotarea fiind făcută începînd de la faza sa finală în sens invers decît cel de desfăşurare a procesului.

Mărimea $f_j(x_j)$ este constituită din maximul funcţiei valorice a criteriului de eficienţă al stadiului j, notat $g_j^*(x_j, y_j)$ plus valoarea maximă a criteriului cumulat pentru stadiile $1 \div (j\text{-}1)$ parcurse anterior, $f_{j-1}(x_{j-1})$.

Variabila de decizie y_j ia valori care se situează într-un interval stabilit şi, care depinde de variabilele de stare x, de intrare şi ieşire.

În general, se poate spune că fiecare stadiu este caracterizat prin vectorul variabilelor de intrare X_j cu componente x_j, prin vectorul variabilelor de decizie Y_j cu componente y_j, prin vectorul variabilelor de ieşire X_{j-1} cu componente x_{j-1} (depinzînd de x_j, y_j) şi prin funcţia valorică a funcţiei de eficienţă $g_j(x_j, y_j)$.

Principala limitare în aplicarea practică a principiului optimizării o constituie numărul de variabile de stare sau „dimensiunea" problemei care, în general, nu poate depăşi numărul de trei, fără a se crea dificultăţi însemnate chiar în cazul utilizării calculatoarelor electronice numerice.

Numărul de variabile de decizie nu impune limitări de acest fel, deşi creşterea lui măreşte considerabil volumul de calcule.

Utilajele sau agregatele — cheie unde au loc transformările materiei prime şi care intră în componenţa instalaţiilor petrochimice şi chimice, sînt reactoarele, schimbătoarele de căldură, şi utilajele de separare (coloane de distilare, extracţie, absorbţie etc.). Printr-o alegere judicioasă a naturii şi numărului de variabile de stare pentru fiecare din aceste utilaje considerate ca stadii cu funcţionare în regim staţionar, relaţiile de recurenţă pot lua următoarele forme:

Pentru reactoarele chimice ($j = j'$), care nu produc direct producţie marfă, se poate scrie:

$$f_{j'}(X_{j'}) = \operatorname{Max}\ [-g_{j'}, (X_{j'}, Y_{j'}) - f_{j-1}(X_{j-1})] \qquad 0 \leqslant Y_{j'} \leqslant X_j \tag{2}$$

unde:

$X_{j'}$ este vectorul de stare, constituit din regimul de temperaturi, conversie etc;

$Y_{j'}$ — vectorul — decizie care se referă la tipul de catalizator, tipul constructiv de reactor, natura agentului termic etc;

$g_{j'}$ — funcţia valorică a funcţiei de eficienţă pentru reactorul j', care cumulează costurile variabile (amortismente, cost catalizator, materii prime, utilităţi etc.) pe perioada de amortizare considerată.

Pentru aparatele de transfer de căldură ($j = j''$), în care nu are loc modificarea compoziţiei fluxurilor intrate, de unde nu rezultă producţie marfă, se poate scrie:

$$F_{j''}(X_{j''}) = \operatorname{Max}\ [-g_{j''}(X_{j''}, Y_{j''}) + f_{j-1}(X_{j-1})] \qquad 0 \leqslant Y_{j''} \leqslant X_j \tag{3}$$

$X_{j''}$ este vectorul de stare, care include o temperatură, pentru fiecare fluid;

$Y_{j''}$ — vectorul — decizie, care se referă la scăderea sau la creşterea de temperatură a fluidelor, deci la căldura alocată în aparatul j'' şi la tipul de aparat;

$g_{j''}$ — funcţia valorică a criteriului de eficienţă, care cumulează aceleaşi costuri ca şi $g_{j'}$.

Pentru aparatele de transfer de masă de tipul coloanelor de rectificare ($j = j'''$) din care pot rezulta şi produse marfă, se poate scrie:

$$f_{j'''}(X_{j'''}) = \operatorname{Max}\ [g_{j'''}(X_{j'''}, Y_{j'''}) + f_{j-1}(X_{j-1})] \qquad 0 \leqslant Y_{j'''} \leqslant X_j \tag{4}$$

unde:

$X_{j'''}$ este vectorul de stare cu componente, debitul de alimentare şi fracţiunile molare ale componenţilor — cheie uşor şi greu volatil, ($X_{Fj'''}$, $X_{lF\,j'''}$, $X_{hF\,j'''}$);

$Y_{j'''}$ — vectorul — decizie cu componente raţia de reflux, concentraţiile componenţilor — cheie în distilatul D şi reziduul W, tipul de coloană folosit etc., ($Y_{Rj'''}$ $Y_{IDJ'''}$, $_{hwj}$, $Y_{Kj''}$);

g_j''' — pentru cazul produselor D şi W vandabile, diferenţa între valoarea producţiei care este dată de o funcţie de forma $h_{j'''}$ (D, W, $Y_{IDj'''}$, $Y_{hWj'''}$) şi costurile totale de exploatare care cumulează aceleaşi elemente ca şi $g_{j'}$, fiind o funcţie de forma $q_{j'''}$ ($Y_{j'''}$, $Y_{j''}$).

În relaţiile (2), (3), (4), semnificaţia lui $f_{j-1}(X_{j-1})$ este aceeaşi ca în relaţia (1).

Tabela 1

Materiale intrare			Materiale ieşite		
denumirea şi utilajul	kg/h varianta k_1	kg/h varianta k_2	denumirea şi utilajul	kg/h varianta k_1	kg/h varianta k_2
Amestecător M			*Amestecător M*		
Gaze cu hidrogen	7 200	6 000	Amestec de reactanţi	11 600	9 650
Toluen lichid	2 900	2 900			
Toluen vapori recirculat	1 500	750			
	11 600	9 650			
Reactor R			*Reactor R*		
Amestec de reactanţi gazos	11 600	9 650	Produse de reacţie	12 200	10 250
Toluen lichid	600	600			
	12 200	10 250			
Separator V			*Separator V*		
Amestec de reacţie	12 200	10 250	Gaze cu hidrogen uzate	7 700	6 500
			Produse de reacţie lichide	4 500	3 750
Coloana C_1			*Coloana* C_1		
Produse de reacţie lichide	4 500	3 750	Distilat (fracţiune uşoară)	360	360
			Reziduu C_1	4 140	3 390
				4 500	3 750
Coloana C_2			*Coloana* C_2		
Reziduu C_1	4 140	3 390	Distilat gazos	40	40
			Benzen distilat	2 500	2 500
			Reziduu C_2	1 600	850
				4 140	3 390
Coloana C_3			*Coloana* C_3		
Reziduu C_2	1 600	850	Toluen distilat vapori	1 500	750
			Reziduu C_3	100	100
				1 600	850

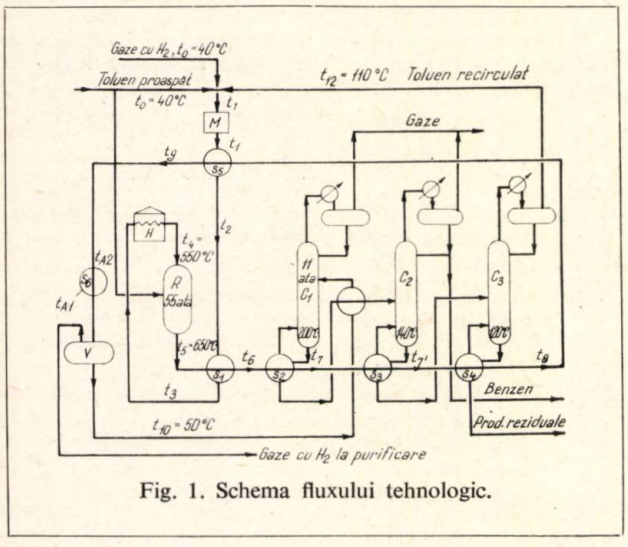


Fig. 1. Schema fluxului tehnologic.

Cînd componentele vectorilor X, Y sînt în număr mai mare decît 1 se pot utiliza indici de ordine i sau m, scriind Y_{ji}, X_{jm}, pentru simplificarea notaţiilor (cu $i = 1 \ldots I$, $m = 1, \ldots M$). Funcţia de eficienţă cumulată $f_j(X_j)$ poate fi beneficiul total sau costurile variabile de exploatare. Rezolvarea unei probleme de optimizare prin programare dinamică comportă stabilirea domeniului de variaţie pentru variabilele de stare şi de decizie pe fiecare stadiu şi aplicarea relaţiei de recurenţă (1) pentru care relaţiile (2), (3) (4) sînt forme particulare.

În continuare se prezintă modul de calcul pentru stabilirea regimului optim de funcţionare şi dimensionarea cea mai economică a utilajelor principale ale agregatului în care au loc reacţia catalitică de dezalchilare a toluenului în prezenţă de gaze bogate în hidrogen, urmată de separarea produselor de reacţie, conform schemei tehnologice prezentată în figura 1.

Toluenul proaspăt şi gazele bogate în hidrogen, care intră la temperatura $t_0 = 40°C$, sînt amestecate cu vaporii de toluen recirculat, cu temperatura $t_2 = 110°C$, în amestecătorul M, de unde la temperatura t_1 sînt trimise la 55 ata în schimbătoarele de căldură S_5 şi S_1 pentru a fi preîncălzite pe seama căldurii produselor de reacţie. Ele ating temperaturile t_2 la ieşirea din S_5 şi t_3 la ieşirea din S_1 şi înainte de a intra în reactorul R sînt preîncălzite la $t_4 = 550°C$ în cuptorul tubular H.

În reactor se introduce o parte din toluenul proaspăt lichid cu agent de călire. Amestecul de reacţie părăseşte reactorul, trece prin schimbătorul de căldură S_1, de unde iese la temperatura t_6 şi se răceşte apoi succesiv la temperaturile t_7 în fierbătorul S_2 al coloanei C_1, la t_7', în fierbătorul S_3 al coloanei C_2 şi la t_8 în fierbătorul S_4 al coloanei C_3.

După schimbătorul de căldură S_5 produsele de reacţie ies la temperatura t_9 şi se răcesc în ultima etapă la $t_{10} = 50°C$ în răcitorul cu apă S_6. După separarea gazelor nereacţionate, bogate în hidrogen, în separatorul V, produsele de reacţie lichide sînt separate de fracţiunea uşoară în coloana de stabilizare C_1; din produsul de bază a lui C_1, în coloana C_2 se separă la vîrf benzenul, iar din produsul de bază al aceleiaşi coloane, se separă în coloana C_3 toluenul recirculat (ca distilat în faza vapori) de reziduu.

Coloanele C_2 şi C_3 lucrează la presiunea atmosferică, iar regimul de temperaturi de la baza lor şi a coloanei C_1 este indicat în figura 1.

Se precizează că la presiunea de lucru, temperatura de condensare a produselor de reacţie este de 300°C şi se consideră că ea are loc în aparatul S_1.

Pentru procesul descris se vor considera două variante de regim de lucru denumite după tipul de catalizator: varianta k_1, pentru care conversia este cu 10% mai redusă decît în varianta k_2. Bilanţurile de materiale pentru cele două variante, de exemplu, pentru capacitatea de producţie de 20 000 t/an benzen, sînt prezentate în tabela 1.

Împărţirea schemei tehnologice pe stadii s-a făcut conform tabelei 2 în care stadiul 5 (care împreună cu stadiul 4 formează o buclă închisă) este subdivizat la rîndul său în substadiile 5′ şi 5″.

Tabela 2

Stadiul nr.	1	2	3	4	5	
					5′	5″
Utilajele din componenţa stadiului	S_6	M, S_5	S_2, S_3, S_4	S_1	H	R, C_1, C_2, C_3

În continuare au fost examinate succesiv stadiile $1 \div 5$, plecînd de la un domeniu de variaţie determinat prin calcule preliminare pentru variabilele x, y, folosind valorile date prin temă sau deduse pe baza acesteia şi considerînd durata de amortizare de 4 ani.

Schema de legătură a stadiilor este prezentată în figura 2 din care rezultă că variabila de stare $x_{5''1}$ pentru stadiul 5″ este în funcţie de variabila de decizie y_{41} de la stadiul 4, iar variabila de stare x_{42} pentru stadiul 4 este în funcţie de variabila de decizie y_{21} de la stadiul 2.

Pentru stadiile $1 \div 4$, în care sînt incluse aparate de transfer de căldură S_r ($r = 1, \ldots 6$), suprafeţele necesare A_{S_r} se determină cu relaţia:

$$A_{S_r} = \frac{Q_{S_r}}{\Delta t_{mS_r} \cdot K_{S_r}} \qquad (5)$$

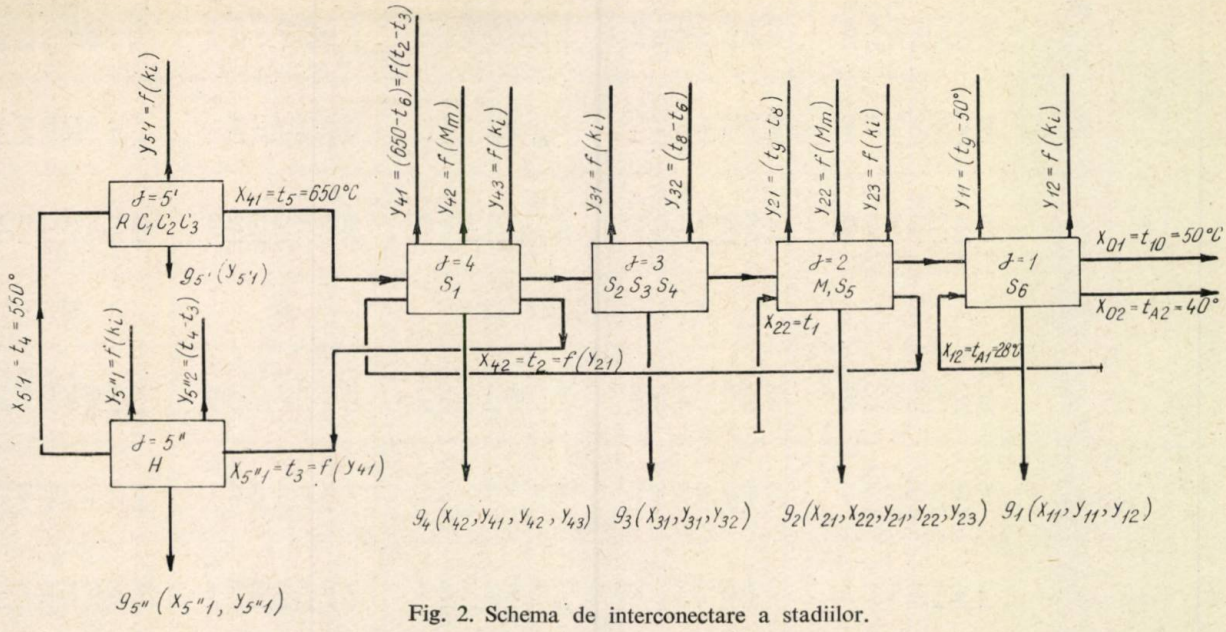


Fig. 2. Schema de interconectare a stadiilor.

în care:

Q_{S_r} este sarcina termică determinată din bilanţul termic stabilit pe baza datelor din bilanţul de materiale;

Δt_{mS_r} — diferenţa de temperatură medie pentru aparatul S_r;

K_{S_r} — coeficientul total de transfer termic.

Considerînd că pentru performanţa propusă în bilanţul de materiale pentru cele două variante de conversie (k_1 şi k_2) s-a efectuat dimensionarea coloanelor şi s-au determinat refluxurile optime următoare:

$R_{C_1} = 1{,}4$, $R_{C_2} = 2{,}4$ şi $R_{C_3} = 1{,}5$, cantităţile de căldură necesare în fierbătoarele S_2, S_3 şi S_4 sînt cele indicate în tabela 3.

Tabela 3

Varianta	Q_{S_r} kcal/h		
	Q_{S_2}	Q_{S_3}	Q_{S_4}
Varianta k_1	435 000	195 000	787 000
Varianta k_2	404 600	98 200	775 000

Ţinînd seama de temperaturile de regim de la baza coloanelor, de condiţia suplimentară ca în aparatul S_1 să aibă loc condensarea vaporilor din produsele de reacţie, de datele din tabela 3 şi de valorile fixate de specificul tehnologic pentru temperaturile $t_1, t_4, t_5, t_{10}, t_{11}, t_{A1}$ şi t_{A2}, au fost determinate intervalele de variaţie admise pentru temperaturile t_2, t_3, t_6, t_7, $t_{7'}$, t_8, t_9.

Aceste intervale, precum şi valorile temperaturilor fixate sînt prezentate în tabela 4 pentru ambele variante de conversie k_1 şi k_2.

Tabela 4

Temperatura	Valoarea sau intervalul de variaţie fixat, °C	
	varianta k_1	varianta k_2
t_0	40	40
t_1	60	58,5
t_2	66 ÷ 158	66° ÷ 143
t_3	478° ÷ 512	489° ÷ 504
t_4	550	550
t_5	650	650
t_6	265° ÷ 300	265° ÷ 300
t_7	227 ÷ 262	219 ÷ 256
$t_{7'}$	208 ÷ 246	208 ÷ 245
t_8	128 ÷ 171	119 ÷ 161
t_9	70 ÷ 124	62 ÷ 106
t_{10}	50	50
t_{11}	110	110
t_{1A}	28	28
t_{2A}	40	40

Pentru stadiul 1 coeficientul total de transfer termic adoptat este $K_{S_6} = 150$ kcal/m²h.°C; calculele efectuate pentru intervalul de temperaturi $t_9 = 74 \div 95$°C au dus la determinarea preţurilor P_{S_6} pentru aparatul propriu-zis, folosind datele din figura 3, şi la stabilirea costului apei de răcire pe durata de amortizare propusă, C_{S_6}, prezentate în tabela 5, pentru $t^A{}_1 = x_{12} = 28$°C, $t_{A2} = x_{02} = 40$°C şi $t_{10} = 50$°C.

Tabela 5

$t_9 = z_{11}$, °C	$y_{11} = t_9 - t_{10}$, °C	P_{S6}, mii lei		C_{S6}, mii lei		g_1, mii lei	
		varianta k_1	varianta k_2	varianta k_1	varianta k_2	varianta k_1	varianta k_2
70	20	45,0	38,0	62,8	52,7	107,8	90,7
74	24	52,0	43,0	76,2	65,0	128,2	108,0
76	26	56,5	46,0	82,1	70,0	140,1	116,0
80	30	62,5	47,5	96,0	78,0	158,5	125,5
84	34	65,2	48,5	108,7	90,0	173,9	138,5
90	40	70,6	56,0	130,0	110,3	200,6	166,3
95	45	79,0	71,5	147,6	125,0	226,6	196,5

Tabela 6

$t_9 = x_{11}$, °C	VARIANTA k_1										VARIANTA k_2									
			mixer M_1 ($t_1 = 60$°C)				mixer M_2 ($t_1 = 58{,}5$°C)						mixer M_1 ($t_1 = 60$°C)				mixer M_2 ($t_1 = 58{,}5$°C)			
	$t_8 = x_{21}$, °C	$t_2 = x_{42}$, °C	P_{M_1}, mii lei	P_{S_5}, mii lei	g_2, mii lei	$g_1 + g_2$, mii lei	P_{M_2}, mii lei	P_{S_5}, mii lei	g_2, mii lei	$g_1 + g_2$, mii lei	$t_8 = x_{21}$, °C	$t_2 = x_{42}$, °C	P_{M_1}, mii lei	P_{S_5}, mii lei	g_2, mii lei	$g_1 + g_2$, mii lei	P_{M_2}, mii lei	P_{S_5}, mii lei	g_2, mii lei	$g_1 + g_2$, mii lei
70		118		336	376	483,8		308,5	368,5	459,2		100		160	195	302,8		150	190	280,7
74		115		262	302	430,2		239,0	299	427,2		97		149	184	292		131	183	291
76		113		224	264	404,1		206,0	266	406,1		96		139	174	290		122	174	290
80	128	109	40	191	231	389,5	60	172,0	232	390,5	119	93	35	111,7	146,7	272,2	52	103,5	155,5	281
84		105		153	193	366,9		135,0	195	368,9		90		97	132	270,5		90	142	280,5
90		100		110	150	350,6		102,5	162,5	363,1		83		71,5	106,5	272,8		60	112	278,3
95		95		93	133	359,6		87,5	147,5	374,1		80		60	95	291,5		48	100	296,5
70		125		362	402	509,8		329	389	496,8		116		260	295	385,7		240	292	382,7
74		121		270	310	438,1		246	306	434,2		113		226	261	369		209	261	369
76		119		240	280	420,1		220	280	420,1		112		202	237	357		189	241	357
80	136	116	40	202	242	400,5	60	187	247	405,5	125	107	35	160	195	319,5	52	142	194	319,5
84		112		166	206	379,9		146	206	379,9		103		124	159	304		113,5	165,5	304
90		106		118	158	358,6		110	170	370,6		98		97,5	132,5	307,5		89,2	141,2	307,5
95		101		101,7	141,7	368,3		94	154	380,6		94		82	117	314		65,5	117,5	314
70		135		378	418			372	432	539,2		123		273	308	398,7		246	29,8	388,7
74		133		310	350	478,2		280	340	468,2		120		239	274	375		215	267	375
76		130		270	310	450,1		236	296	436,1		118		198	233	356		188	240	356
80	148	126	40	221,2	261,2	419,7	60	205	265	423,5	136	115	35	161	196	326,5	52	149	201	326,5
84		123		195	235	408,9		178	238	411,9		111		122	157	306,5		116	168	306,5
90		117		147	187	387,6		130	190	390,6		105		106	141	310,8		92,5	144,5	310,8
95		113		118	158	390,6		110	170	396,6		100		84	119	312,0		69,5	121,5	312
70		146		410	450	557,8		383	443	550,8		135		304	339	429,7		268	320	410,7
74		143		366	406	534,2		333	393	521,2		132		270	305	397		237	289	397
76		142		308	348	488,1		290	350	490,1		129		236	271	378		210	262	378
80	159	138	40	258	298	456,5	60	236	296	454,5	148	125	35	198	233	359,8	52	182	234	359
84		134		218	258	431,9		200	260	433,9		122		169	204	342,5		152	204	342,5
90		130		185	225	425,6		166	226	426,6		116		120	155	330,3		112	164	330,3
95		126		152	192	418,6		133	193	419,6		112		106,5	141,5	348,0		99,5	151,5	348,0
70		158		442	482	589,8		410	470	577,8		147		349	384	474,7		324	376	466,7
74		155		367	407	535,2		334	394	522,2		143		315	350	453		293	345	453
76		153		336	376	516,1		300	360	500,1		142		277	312	452		254	336	452
80	171	150	40	287	327	485,5	60	260	320	478,5	161	138	35	227	262	387,5	52	210	262	387,5
84		146		240	280	453,9		210	270	443,9		134		195	230	367,5		177	229	367,5
90		142		212	252	457,6		190	250	450,6		130		159	194	358,3		140	192	358,3
95		137		179	219	445,6		160	220	456,6		126		123	158	362,5		114	166	362,5

În aceeași tabelă sînt prezentate valorile funcției $g_1(x_{11}, x_{12}, y_{11}, y_{12})$, în care variabilele de stare și de decizie au semnificațiile arătate în figura 2.

Pentru stadiul 2, mixerul M poate fi ales între două tipuri M_1 și M_2, pentru care prețurile sînt: P_{M_1} de 40 000 lei în varianta k_1 și de 35 000 lei în varianta k_2 și P_{M_2} de 60 000 lei în varianta k_1 și 52 000 lei în varianta k_2.

În funcție de tipul de mixer ales, coeficientul total de transfer termic pentru aparatele S_5 și S_1 variază, pentru primul avînd valoarea $K'_{S_5} = 150$ kcal/m²h. °C, pentru tipul M_1 și $K''_{S_5} = 170$ kcal/m²h. °C pentru tipul M_2 de mixer.

Prețurile aparatului S_5 pentru variațiile temperaturii t_8 între 128 și 171°C în varianta k_1 și între 119 și 161°C în varianta K_2 s-au determinat cu ajutorul figurilor 3 și 4. Tabela 6 prezintă rezultatele calculelor efectuate pentru același interval de variație pentru t_9 ca și la stadiul 1 și valorile g_j cumulate pentru cele două stadii, ca și valoarea lui g_2 (x_{21}, y_{21}, y_{22}).

Trecînd la stadiul 3 urmează să se determine temperaturile $t_6 = x_{31}$, care corespund la t_8 din intervalul explorat la stadiul 2, precum și temperaturile intermediare t_7, $t_{7'}$ respectînd condițiile următoare: $t_7 \geqslant 200 + 5$°C; $t_6 \leqslant 300$°C; $t_{7'} \geqslant 140 + 5$°C.

Calculele s-au efectuat cu următorii coeficienți totali de transfer caloric $K_{S_2} = 400$ kcal/m²h. °C, K_{S_3} și $K_{S_4} = 300$ kcal/m²h. °C, investițiile necesare fierbătoarelor $S_2 \div S_4$ fiind determinate cu ajutorul figurilor 3 și 5, pentru ambele variante de conversie k_1, k_2.

Rezultatele obținute pentru acest stadiu se concretizează prin valoarea funcțiilor g_3 (x_{31}, y_{31}, y_{32}) și sînt prezentate în tabela 7.

Stadiul 4 se rezumă la utilajul S_1, pentru care se determină temperatura $t_3 = x_{61}$ univoc stabilită de fixarea lui $t_5 = 650$°C, și alegerea fiecărei perechi t_2, t_6 cu valori în intervalele considerate în tabelele 6 și 7, costurile de investiții sînt cele obținute din figura 6.

Calculele s-au efectuat pentru coeficienții de transfer caloric totali $K'_{S_1} = 300$ kcal/m²h.°C pentru mixerul M_1 și $K''_{S_1} = 360$ kcal/m²h.°C pentru mixerul M_2.

Calculele efectuate la acest stadiu duc la rezultatele din tabela 8, în care coloanele 6, 7, 12, 13 prezintă sumele cumulate ale funcțiilor valorice g_j pentru $j = 1 \div 4$, iar coloanele 4, 5, 10, 11 dau valorile lui g_4.

Influența tipului de mixer (variabila $y = M_m$) nu mai apare la stadiul 5. Alegerea între tipurile M_1 și M_2 făcîndu-se la stadiul 4 ea se oprește la tipul M_2, așa cum rezultă din compararea coloanelor 6 cu 7 și 12 cu 13 în tabela 8, deoarece în acest caz $\sum_{j=1}^{4} g_j$ are cele mai mici valori.

La stadiul 5', pentru temperaturile t_3 din tabela 8, se vor determina sarcinile termice Q_H ale cuptorului H cu ajutorul figurii 7*a*, pentru cele două variante k_1 și k_2, iar cu figura 7*b* se determină costul P_H aferent zonei din cuptor, în care are loc încălzirea la 550°C a amestecului de alimentare înainte de intrarea în reactor.

Rezultatele calculelor pentru stadiul 5 sînt date în tabela 9 coloanele 3 și 6.

Se menționează că plecînd de la datele prezentate în tabela 9 se poate alege regimul de temperaturi optim pentru stadiile $1 \div 5'$, utilizînd tabelele $5 \div 8$; acest regim corespunde valorii cumulate $\left(\sum_{j=1}^{4} g_j + P_H\right)$ de 1 256,5 mii lei pentru varianta k_1 și de 1 184 mii lei pentru varianta k_2.

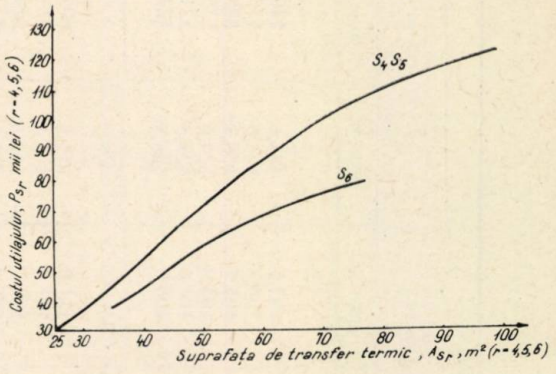


Fig. 3. Variația costului schimbătoarelor de căldură S_4, S_5, S_6 în funcție de suprafață.

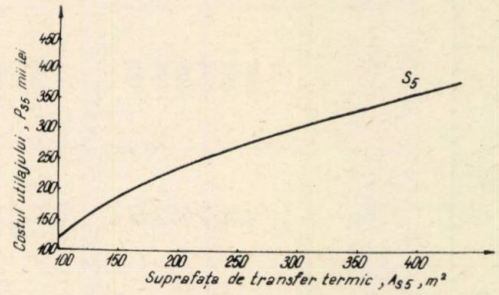


Fig. 4. Variația costului schimbătorului de căldură S_5 în funcție de suprafață.

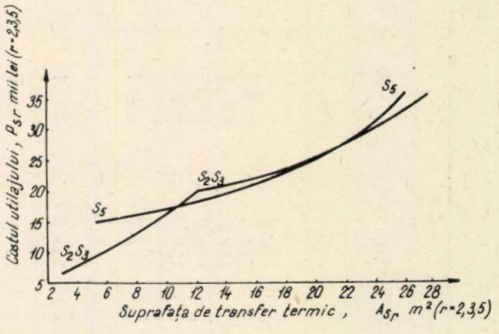


Fig. 5. Variația costului schimbătoarelor de căldură S_2, S_3, S_5 în funcție de suprafață.

Pentru utilajele din componența stadiului 5'' eactorul R și coloanele $C_1 \div C_3$) decizia depinde de alegerea variantei privind conversia (k_1, k_2).

Tabela 7

Varianta k_1								Varianta k_2							
$t_8 = x_{21}$, °C	t'_7, °C	t_7, °C	$t_6 = x_{31}$, °C	P_{S_2}, mii lei	P_{S_3}, mii lei	P_{S_4}, mii lei	g_3, mii lei	$t_8 = x_{21}$, °C	t'_7, °C	t_7, °C	$t_6 = x_{31}$, °C	P_{S_2}, mii lei	P_{S_3}, mii lei	P_{S_4}, mii lei	g_3, mii lei
128	208	227	265	20,1	10,2	34,7	133,7	119	208	219	265	33,5	8,0	100	141,5
136	215	232	270	21,4	10,8	41,5	107,8	121	214	226	270	28,2	7,9	87,5	123,6
148	223	242	280	23,7	12,2	50,5	86,4	136	223,5	234,5	280	24,2	7,5	60,8	92,5
159	235	252	290	28	13,3	66,5	73,7	144	237	248	290	21,0	6,5	49,5	77,0
171	246	262	300	31,5	15,2	87	65,0	161	245	256	300	19,2	6,4	37,6	63,3

Tabela 8

(Stadiul j = 4)

$t_6 = x_{31}$, °C	Varianta k_1						Varianta k_2					
	$t_2 = x_{22}$, °C	$t_3 = x_{41}$, °C	$P_{S_1} = g_4$, mii lei		$\sum_{j=1}^{4} g_j$, mii lei		$t_2 = x_{42}$, °C	$t_3 = x_{61}$, °C	$P_{S_1} = g_4$, mii lei		$\sum_{j=1}^{4} g_j$, mii lei	
			mixer M_1	mixer M_2	mixer M_1	mixer M_2			mixer M_1	mixer M_2	mixer M_1	mixer M_2
265	118	511	145,0	120,0	—	—	—	—	—	—	—	—
	115	509	143,0	119,0	698,9	671,9	97	498	120,0	107,5	553,5	540,0
	113	508	140,5	118,0	670,3	649,8	96	497	118,5	106,3	545,0	535,8
	109	506	138,5	116,0	653,7	632,2	93	496	116,7	105,5	530,4	528,0
	105	504	134,0	114,0	626,6	608,6	90	495	115,0	103,0	527,0	525,0
	100	499	132,0	113,0	608,3	609,8	83	490	114,0	102,0	528,3	521,8
	95	496	124,9	111,0	610,2	610,8	80	489	112,0	100,0	528,5	523,5
270	125	511,5	144,5	123,5	762,1	728,1	—	—	—	—	—	—
	121	510	142,5	118,5	685,5	660,5	113	504	119,2	111,0	611,8	603,6
	119	508,5	140,0	117,0	667,9	644,9	112	503	118,5	107,0	595,1	587,6
	116	506,5	138,0	116,0	646,3	629,3	107	500	116,5	106,0	560,6	549,1
	112	504,5	134,5	115,0	622,2	602,7	103	497	115,5	105,0	536,6	532,6
	106	500,0	131,0	112,0	597,4	590,4	98	493	113,0	104,0	535,4	535,1
	101	496,5	124,0	110,5	600,1	598,9	94	490	111,5	102,0	548,6	539,6
280	135	511	142,0	117,5	—	—	—	—	—	—	—	—
	133	509	139,0	116,5	703,6	671,1	120	503	117,8	106,5	591,8	574,0
	130	508	137,0	115,5	673,5	638,0	118	501	116,0	106,0	557,5	554,5
	126	506	134,5	115,0	640,6	624,9	115	499	115,0	105,0	529	524,0
	123	504	133,0	113,5	628,3	611,8	111	497	114,8	103,0	502,8	502,0
	117	499	124,0	110,5	598,0	587,5	105	494	112,0	102,5	511,8	505,8
	113	496	123,0	109,5	597,0	529,5	100	490	110,2	100,0	517,7	504,5
290	146	511	138,0	116,0	—	—	—	—	—	—	—	—
	143	509	136,0	115,2	743,9	710,1	132	504	115,5	104,0	605,5	578
	142	508	135,0	114,8	696,8	678,6	129	502	115,2	103,0	579,2	558
	138	506	132,0	113,0	662,2	641,2	125	500	113,7	102,5	549,2	539
	134	505	131,0	112,0	636,2	619,2	122	498	112,7	102,0	532,0	521,5
	130	499	123,0	110,0	622,3	610,3	116	495	110,5	100,0	508,8	507,3
	126	496	121,0	109,0	613,3	602,3	112	490,5	110,0	98,0	525,0	523
300	158	511	136,0	114,0	—	—	—	—	—	—	—	—
	155	509	133,2	112,5	733,4	699,7	143	504	114,0	102,0	635,3	618,3
	153	508	132,0	111,5	713,1	676,6	142	501	113,0	101,0	604,3	616,3
	150	505	130,0	111,0	680,5	654,5	138	500	112,0	100,0	562,8	550,8
	146	505	124,0	109,0	642,9	617,9	134	498	111,0	98,0	542,8	528,8
	142	499	121,5	107,5	639,1	623,1	130	494	109,0	96,0	532,6	517,6
	137	496	119,2	106,0	629,8	617,6	126	490	107,0	97	524,8	520,8

Tabela 9

$t_6 = x_{21}$, °C	VARIANTA k_1			VARIANTA k_2		
	$t_3 = x_{61}$, °C	$P_H = g_5'$, mii lei	$\sum_{j=1}^{4} gi + P_H$, mii lei	$t_3 = x_{61}$, °C	$P_H = g_5'$, mii lei	$\sum_{j=1}^{4} g_j + P_H$, mii lei
265	511					
	509	610	1 281,9	498	668	1 208
	508	626	1 275,8	497	684	1 219,8
	506	649	1 281,2	496	680	1 208
	504	670	1 278,6	495	688	1 213
	499	707	1 308,8	490	713	1 234,8
	496	723	1 333,8	489	719	1 242,5
270	511,5	574	1 302,1			
	510	596	1 256,5	504	618	1 221,6
	508,5	621	1 265,9	503	626	1 213,6
	506,5	644	1 273,3	500	652	1 201,1
	504,5	665	1 267,7	497	684	1 216,6
	500	700	1 290,4	493	700	1 235,1
	496,5	722	1 320,9	490	713	1 252,6
280	511					
	509	610	1 281,1	503	626	1 200
	508	626	1 264,0	501	643	1 197,5
	506	649	1 273,9	499	660	1 184
	504	670	1 281,8	497	684	1 186
	499	707	1 294,5	494	694	1 199,8
	496	723	1 315,5	490	713	1 217,5
290	511					
	509	610	1 320,1	504	618	1 196
	508	626	1 304,6	502	636	1 194
	506	649	1 290,2	500	652	1 191
	505	660	1 279,6	498	667	1 188,5
	499	707	1 317,3	495	688	1 195,3
	496	723	1 325,3	490,5	716	1 239
300	511					
	509	610	1 309,7	504	618	1 236,3
	508	626	1 302,6	501	643	1 259,3
	505,5	652	1 306,5	500	652	1 202,8
	505	660	1 277,9	498	667	1 195,8
	499	707	1 330,1	494	694	1 211,6
	496	723	1 350,6	490	713	1 233,8
	$f_5' = 1\,256{,}5$ mii lei			$f_5' = 1\,184$ mii lei		

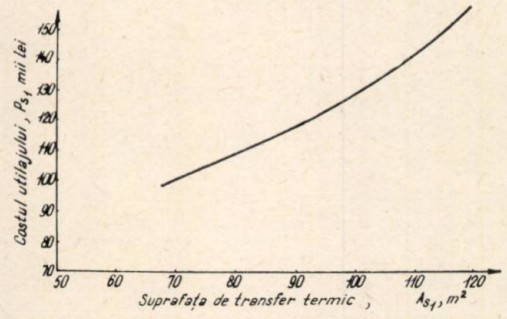


Fig. 6. Variația costului schimbătorului de căldură S_1 în funcție de suprafață.

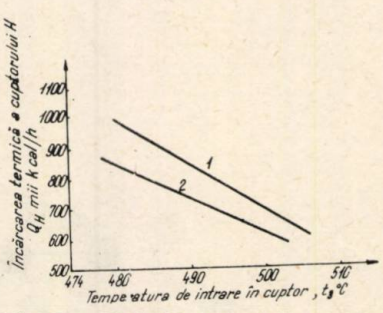


Fig. 7 *a*. Variația încărcării termice a cuptorului în funcție de temperatura amestecului de alimentare:
1 — varia ta k_1; *2* — varianta k_2.

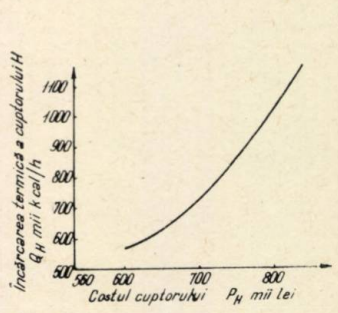


Fig. 7 *b*. Variația costului cuptorului H în funcție de încărcarea termică.

Cele două variante se deosebesc prin costul şi durata catalizatorului, iar conversiile diferite prezentate duc la dimensiuni diferite pentru reactorul R şi coloanele C_1, C_2, C_3.

Datele comparative privind cele două variante de conversie şi costurile reactorului (P_R), ale coloanelor (P_C), ale utilităţilor necesare la coloane (C_c), ale catalizatorului (P_K) şi suma lor g_5'' sînt cuprinse în tabela 10.

Tabela 10

Indice comparat	Varianta k_1	Varianta k_2
Tipul de catalizator	k_1	k_2
Necesar catalizator, t	15	14
Viaţa catalizatorului, ani	4	3,8
Cost unitar catalizator, mii lei/t	72	90
Cost catalizator pe durata de amortizare (4 ani), P_K, mii lei	1 080	1 590
Cost reactor, P_R, mii lei	2 325	2 160
Cost coloana $C_1 - C_3$ (cu condensatoare), P_c, mii lei	1 848,3	1 799,3
Cost apa răcire la condensatoare pe durata de amortizare (4 ani), C_c, mii lei	438,0	430,0
$g_5'' = P_R + P_c + C_c + P_K$, mii lei	5 691,3	5 649,3

Mărimea cumulată a funcţiei valorice $g_5 = g_5'' + f_5$, este dată de tabela 11 şi ea reprezintă valoarea funcţiei de eficienţă pentru tot agregatul.

Tabela 11

Varianta	g_5'', mii lei	f_5', mii lei	g_5, mii lei
k_1	5 691,3	1 256,5	6 947,8
k_2	5 649,3	1 184,0	7 163,3

Compararea celor două variante de conversie din tabela 11 arată că varianta k_1 asigură costuri variabile minime, cu 3% mai reduse decît pentru varianta k_2, totalizînd $f_5 = \min. g_5 = 6\,947{,}8$ mii lei, costuri de exploatare cumulate pe perioada de amortizare considerată.

Tabela 12 prezintă politica optimă stabilită aplicînd principiul optimizării care se poate formula şi astfel: decizia optimă pentru fiecare stadiu este cea care asigură optimizarea funcţiei de eficienţă globală pentru întreg procesul şi care în cazul analizat este valoarea lui f_5.

Din examinarea datelor prezentate în tabela 12 rezultă că plecînd de la valorile considerate ca fiind date prin temă pentru temperaturile t_0 (intrarea materiilor prime), t_4 (intrare în reactor) t_5 (ieşire din reactor), t_{10} (separarea produselor de reacţie în prima etapă), t_{11} (vapori toluen recirculat), t_{1A} şi t_{2A} (intrare şi ieşire agent de răcire la răcitorul S_6), calculele efectuate aplicînd ca metodă de optimizare programarea dinamică au dus la determinarea regimului optim de temperatură şi conversie şi la dimensionarea optimă a instalaţiei; astfel au fost determinate valorile de regim pentru t_1 (temperatura de ieşire a amestecului de produse din mixer) t_2 şi t_3 (temperaturile de intrare şi ieşire a amestecului de alimentare în aparatul S_1), t_6 şi t_8 (temperaturile de intrare şi ieşire a produselor de reacţie în fierbătoarele grupului de coloane $C_1 \div C_3$), precum şi temperaturile intermediare t_7, t'_7, şi temperatura t_9 de intrare a aceluiaşi amestec în răcitorul S_6. De asemenea, a fost stabilit tipul de mixer care trebuie ales (M_2) şi care este conversia optimă şi tipul de catalizator recomandat (h_1).

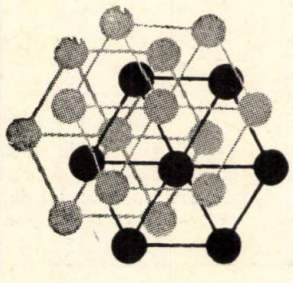
Tabela 12

Variabila	Valoarea optimă	Observaţii
t_0, °C	40	dat
$t_1 = x_{22}$, °C	60	calculat pe baza lui t_0
$t_2 = x_{42}$, °C	121	calculat
$t_3 = x_{5''1}$, °C	510	calculat
$t_4 = x_{5'1}$, °C	550	calculat
$t_5 = x_{41}$, °C	650	dat
$t_6 = x_{31}$, °C	270	dat
t_7, °C	232	calculat
t_7', °C	215	calculat
$t_8 = x_{21}$, °C	136	calculat
$t_9 = x_{11}$, °C	74	calculat
$t_{10} = x_{01}$, °C	50	calculat
t_{11}, °C	110	dat
$t_{1A} = x_{12}$, °C	28	dat
$t_{2A} = x_{02}$, °C	40	dat
Tip mixer (M_m)	M_2	ales
Tip catalizator (k_i)	k_1	ales

Principalul avantaj al aplicării principiului programării dinamice la optimizarea proceselor cu mai multe stadii constă în transformarea nei probleme de optimizare cu N stadii interconectate într-una echivalentă, care rezolvă N probleme, fiecare cu un stadiu.

Bibliografie

1. Bellman, R. Dynamic Programming, Princeton Univ. Press, Princeton — New Jersey, 1957.
2. Roberts, S. M. Dynamic Programming in Chemical Engineering and Process Control, Academic Press, New York Londra, 1964.



K. Breckner

PURJAREA AUTOMATĂ A COMPRESOARELOR

Cele mai diferite tipuri de compresoare au la partea de aspirație, la un etaj sau la mai multe etaje, separatoare de picături, în care se depune apă sau alte lichide, pe care le conține gazul care urmează a fi comprimat.

Dacă nivelul lichidului din separator depășește o anumită limită, lichidul intră în compresor și duce la distrugerea acestuia. Pierderile materiale mari cauzate de distrugerea compresoarelor și de oprirea fabricii pe timpul remedierii avariei pot fi agravate și mai mult datorită accidentelor care pot apărea cu această ocazie.

Pentru a elimina acest pericol, separatoarele de picături se purjează la intervale regulate (de exemplu din oră în oră) de către compresoristul de tură. Practica a arătat însă că, prin această purjare manuală, în funcție de timp, pericolul intrării lichidului în compresor, deci, pericolul avariei, nu este eliminat, deoarece o creștere de nivel între două purjări nu este sesizată și poate avea urmări grave.

Sistemul realizat și experimentat cu succes înlătură acest dezavantaj. Purjarea se face în mod automat ori de cîte ori nivelul din separator a ajuns la limita fixată, indiferent de timpul care a trecut de la purjarea precedentă.

Descrierea sistemului de purjare automată

Sistemul se compune dintr-un traductor de nivel continuu sau bipozițional *A*, un ventil electromagnetic cu trei căi *B*, alimentat cu aer comprimat de la un reductor de presiune *C* și un element de execuție cu acționare pneumatică *D* (fig. 1 și 2).

Întrucît pentru înțelegerea fenomenului fizic nu trebuie cunoscute de la început detalii despre elementele componente *A*, *B*, *C* și *D* ale schemei de purjare automată, acestea, pentru a nu se complica raționamentul, se vor trata mai tîrziu, separat și detaliat.

Dacă nivelul de lichid din separatorul de picături se află sub limita fixată pentru declanșarea sistemului de purjare, contactul electric al traductorului de nivel *A* rămîne deschis și ca urmare bobina ventilului electromagnetic cu trei căi *B* rămîne nealimentată. În această situație este închisă calea 1—2 a ventilului electromagnetic și este deschisă calea 2—3. Aerul comprimat de la reductorul de presiune *C* nu poate pătrunde, deci, în camera cu membrană a servomotorului pneumatic și elementul de execuție fiind „normal închis" (fără energie auxiliară — închis) va ține închisă ieșirea din separatorul de picături (fig. 1).

În momentul în care nivelul din separatorul de picături atinge limita fixată, se închide contactul electric al traductorului de nivel, se alimentează bobina ventilului electromagnetic, care în situația aceasta va deschide calea 1—2 și va închide calea 2—3. Aerul comprimat de la reductorul de presiune pătrunde în camera cu membrană a servomotorului pneumatic, ventilul se deschide și lichidul acumulat în separatorul de picături este evacuat foarte rapid, datorită presiunii care apasă pe el (fig. 2).

Prin evacuarea lichidului din separatorul de picături, nivelul din acesta scade, contactul traductorului de nivel se deschide, din nou se întrerupe alimentarea bobinei ventilului electromagnetic, care

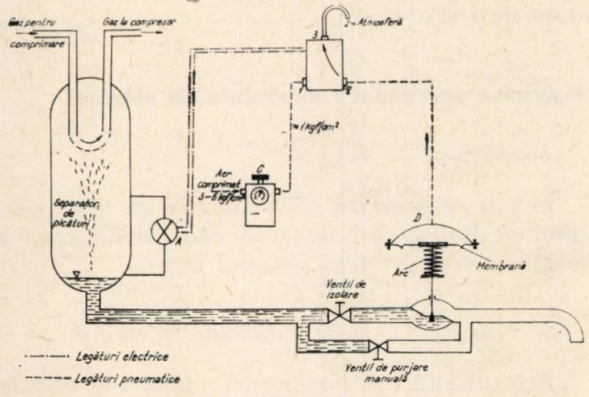


Fig. 1.

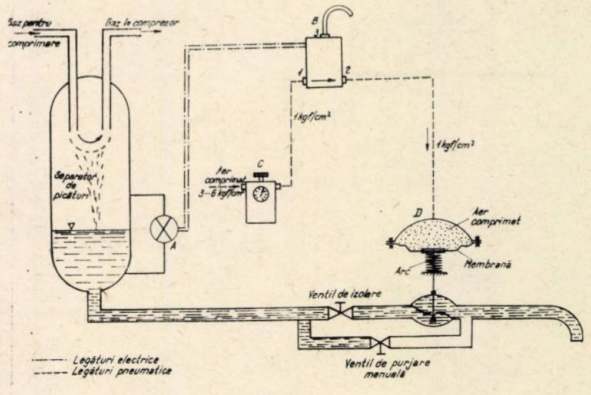


Fig. 2.

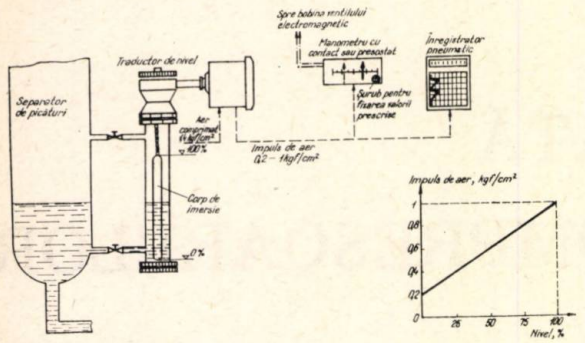


Fig. 3 *a*.

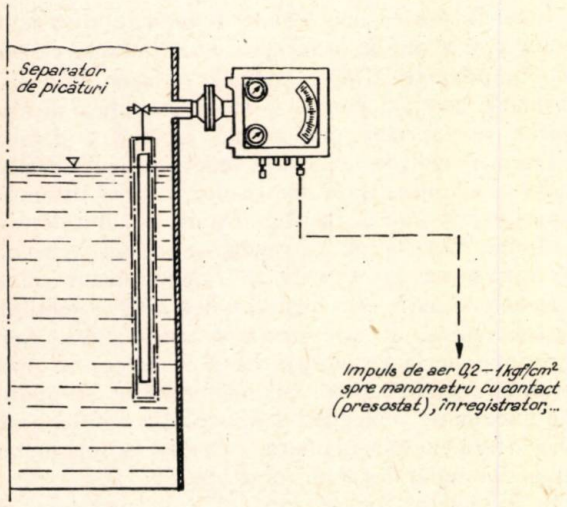


Fig. 3 *b*.

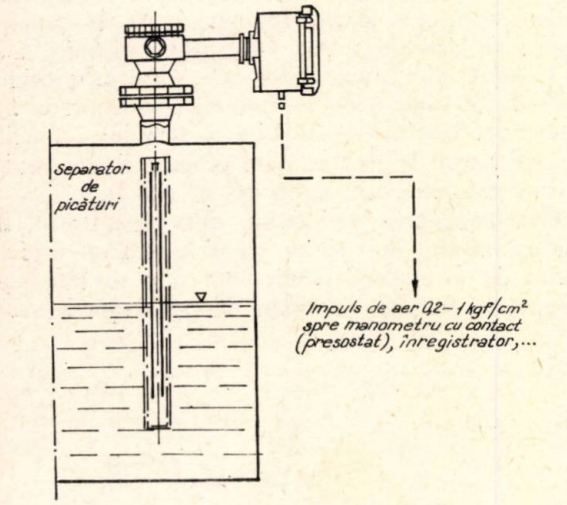


Fig. 3 *c*.

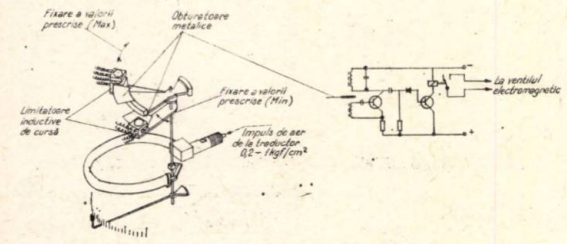


Fig. 3 *d*.

revine în situaţia iniţială de repaus, adică se închide calea *1—2* şi se deschide calea *2—3* prin care se evacuează aerul comprimat din camera cu membrană a elementului de execuţie care intră şi el în starea iniţială, închizînd ieşirea din separator (fig. 1).

Sistemul este pregătit pentru o nouă purjare. Ciclul descris se repetă în aceeaşi succesiune ori de cîte ori nivelul din separator atinge limita fixată, indiferent de timpul care s-a scurs de la purjarea precedentă.

La scăderea nivelului datorită purjării, sistemul comandă imediat, după ce nivelul coboară puţin sub limita fixată, închiderea elementului de execuţie. Nivelul creşte din nou, atinge valoarea fixată, se comandă deschiderea elementului de execuţie, nivelul scade etc.

Pentru a se putea elimina întreaga cantitate de lichid care s-a acumulat în separator şi pentru a se elimina oscilaţiile de nivel în jurul valorii fixate, se procedează la mărirea timpului de închidere a elementului de execuţie în aşa fel, încît închiderea completă a acestuia să se producă numai după ce întreaga cantitate de lichid din separatorul de picături este evacuată. Acest lucru se realizează practic foarte uşor prin montarea unei ştrangulări corespunzătoare, care întîrzie evacuarea aerului comprimat din camera cu membrană a elementului de execuţie, pe ştuţul *3* al ventilului electromagnetic.

În cazul folosirii unui traductor de nivel cu două contacte electrice (maxim şi minim) şi cu o schemă electrică adecvată, se pot obţine aceleaşi rezultate, evident însă cu cheltuieli sporite, lucru care a determinat alegerea variantei mai simple descrise.

Dacă diferitele părţi ale sistemului de purjare automată trebuie demontate pentru revizii sau reparaţii, separatorul de picături se purjează manual cu ajutorul unui ventil prevăzut pentru acest scop şi montat în paralel cu elementul de execuţie (fig. 1 şi 2). Acest lucru însă nu deranjează prea mult, întrucît acestei măsuri excepţionale îi trebuie afectate — aşa cum a arătat practica — numai cîteva ore pe an.

Deşi sistemul de purjare automată descris este sigur în funcţionare şi funcţionează ireproşabil, pentru cazuri cu totul excepţionale, separatorul de picături poate să fie prevăzut în mod suplimentar şi cu sisteme de semnalizare sau semnalizare şi blocare adecvate, care se montează astfel încît să intre în funcţiune numai după ce nivelul din separator a depăşit cu o cantitate oarecare valoarea stabilită pentru purjarea automată (fig. 11).

Descrierea aparatelor componente ale schemei

Traductorul de nivel A

În cele ce urmează se vor descrie pe scurt cîteva tipuri de traductoare de nivel mai uzuale, care pot îndeplini rolul cerut în sistemul descris.

a. *Traductor de nivel pneumatic cu corp de imersie*

Acest traductor transformă, după un principiu care se presupune cunoscut, variaţiile de nivel în variaţii ale impulsului de aer comprimat.

Valoarea 0 și 100% ale nivelului sînt marcate de cele două extremități ale corpului cilindric de imersie (fig. 3, *a*).

Impulsul de aer al traductorului este condus la un manometru cu contact sau presostat (fig. 3, *a*) (eventual și la un înregistrator pneumatic), care, la atingerea valorii fixate a nivelului, închide un contact electric (contact inductiv, ca în cazul fig. 3, *d*, sau contact mecanic obișnuit, contact cu mercur, contact fotoelectric etc.), care declanșează, așa cum s-a arătat, purjarea.

Montarea traductorului de nivel se poate face după necesitate într-una din variantele indicate în figurile 3 *a*, 3 *b* sau 3 *c*.

b. *Traductor de presiune diferențială pneumatic în montaj de traductor de nivel*

Acest traductor transformă, după un principiu care se presupune, de asemenea, cunoscut o diferență de presiune Δp, care apasă în cele două camere ale aparatului notate cu (+) și (—) într-un impuls de aer comprimat, cuprins între limitele 0,2—1 kgf/cm². Această diferență de presiune se numește în mod uzual „h-ul" aparatului și poate fi modificată, după necesități, la traductoarele obișnuite de la cîțiva milimetri coloană apă la circa 10 m H_2O.

Dacă traductorul se montează într-una din variantele indicate în figurile 4 *a* sau 4 *b* (varianta de montare după figura 4 *b* fiind indicată în cazurile în care pe conducta de la (—) ar putea apărea condensări care în varianta de montare după figura 4 *a* ar da naștere la erori de măsurare sau ar face chiar imposibilă funcționarea traductorului) traductorul de presiune diferențială măsoară direct un nivel:

$$\Delta p = H \cdot \gamma = H$$

pentru că, în general, lichidul care apare în separatorul de picături este apa la care $\gamma = 1$. Dacă lichidul separat are $\gamma \neq 1$ se ține cont de aceasta la etalonarea aparatului.

c. *Traductor de nivel capacitiv*

Traductorul capacitiv reprezentat schematic în figura 5 *a* permite să se măsoare nivelul lichidului într-un recipient. După cum se vede din figură, la modificările nivelului de lichid se schimbă capacitatea condensatorului cilindric ai cărui electrozi sînt, respectiv, recipientul și tija metalică montată în acesta. De aceea, ca măsură a nivelului de lichid poate servi capacitatea unui astfel de traductor.

Întrucît mărimea de ieșire a unui astfel de traductor este o mărime electrică, aceasta poate fi folosită direct la acționarea bobinei ventilului electromagnetic cu trei căi, notat în figurile 1 și 2 cu litera *B*.

Traductorul de nivel poate să fie conceput și în așa fel, încît la variația nivelului de la zero la valoarea maximă (100%) să scoată un impuls de curent, făcînd parte dintr-un sistem de semnal unificat (de exemplu 2—10 mA curent continuu, sistemul F.E.A.-București). În felul acesta se poate folosi un aparat electric cu contact (fotoelectric ca în figura 5 b sau contact mecanic, cu mercur, inductiv etc.) și un înregistrator electric avînd ca mărime de intrare același semnal unificat (2—10 mA curent continuu).

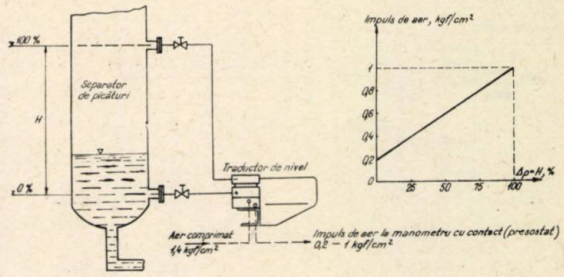


Fig. 4 *a*.

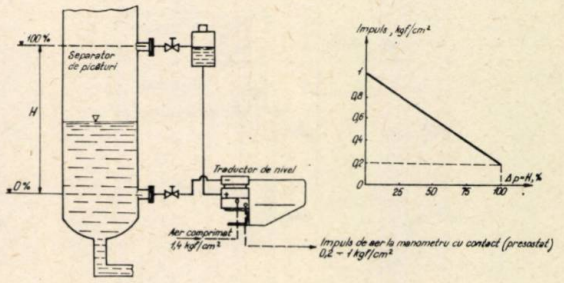


Fig. 4 *b*.

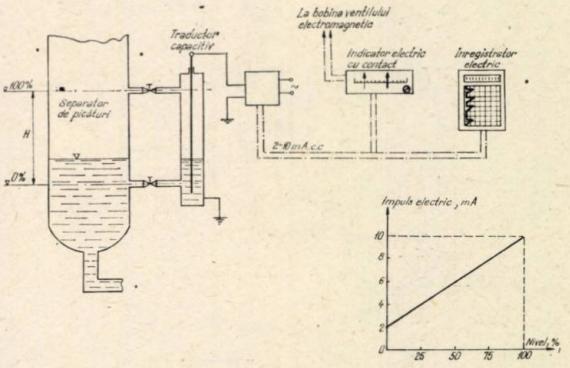


Fig. 5 *a*.

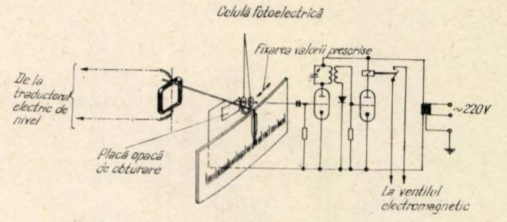


Fig. 5 *b*.

d. *Traductor de nivel cu radiații*

Funcționarea unui traductor de nivel cu radiații nucleare se bazează pe schimbarea bruscă a intensității fluxului de radiații care cade pe un detector la limita de separare a două medii. Traductorul descris

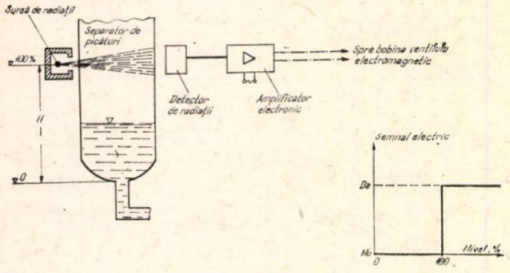


Fig. 6.

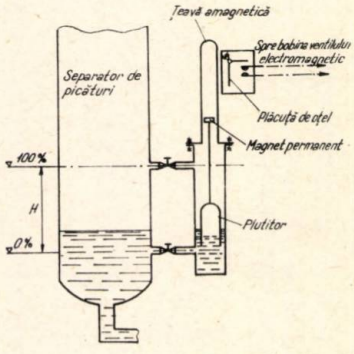


Fig. 7 *a*.

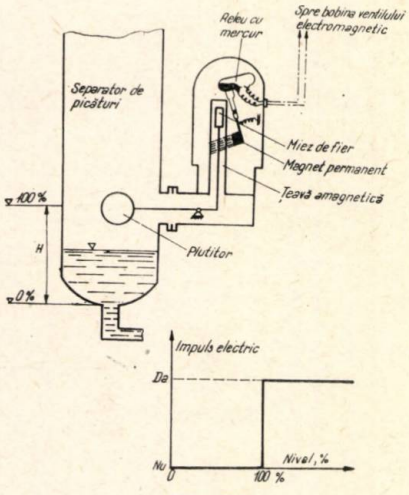


Fig. 7 *b*.

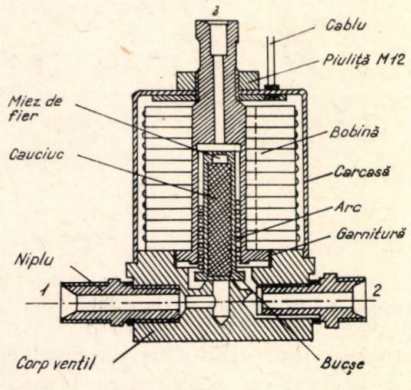


Fig. 8.

și reprezentat schematic în figura 6 lucrează în regim de releu (da — nu). La atingerea valorii prescrise a nivelului, care se poate fixa la orice poziție prin montarea corespunzătoare a sursei și a detectorului, se poate comanda direct bobina ventilului electromagnetic cu trei căi, care declanșează și oprește purjarea.

e. *Traductor de nivel cu plutitor și magnet*

Pe un plutitor de o formă constructivă adecvată, care urmărește tot timpul nivelul, este montată o tijă care poartă un magnet permanent. Tija și magnetul se deplasează într-o țeavă amagnetică, pe care este montată la o înălțime oarecare o plăcuță metalică din material magnetic. În momentul în care magnetul ajunge în dreptul plăcuței, aceasta este atrasă, și printr-un sistem de pîrghii se închide un contact electric (contact mecanic obișnuit ca în figura 7*a*, cu mercur ca în figura 7*b* sau inductiv, fotoelectric etc.) prin care se comandă bobina ventilului electromagnetic cu trei căi (fig. 7a).

Sistemul schițat în figura 7*b* funcționează după un principiu asemănător. Ambele variante lucrează în regim de releu (da — nu) și au o mare răspîndire în industria chimică.

Prin descrierea acestor traductoare nu s-au epuizat nici pe departe toate variantele posibile de traductoare atît ca principiu de funcționare, cît și ca variante de montaj ale aceluiași tip. S-au ales însă tipurile cele mai reprezentative, cele mai răspîndite și folosite în industria chimică. În general, orice traductor continuu sau discontinuu de nivel, care poate închide printr-un sistem oarecare un contact electric, este adecvat pentru îndeplinirea rolului pe care îl are în figura 1 și 2, aparatul notat cu litera *A*.

Alegerea unuia sau a altuia din sistemele de traductor de nivel continuu sau discontinuu, pneumatic, electric sau electropneumatic, cu sau fără înregistrare, montat într-un fel sau altul, depinde de mai mulți factori, dintre care se menționează condițiile în care lucrează recipientul (presiune, temperatură, mediu, particularități constructive și de montaj), siguranța în funcționare dorită, aparatura disponibilă în combinat, prețul etc.

Ventilul electromagnetic cu trei căi B

Principiul de funcționare al acestui component al schemei din figura 1 și 2 și care îndeplinește rolul descris, se poate urmări foarte ușor din figura 8. Ventilul are două stări distincte care corespund la bobina nealimentată, respectiv la bobina alimentată.

La trecerea de la prima stare la a doua se comută trecerea aerului de la calea *2—3* la calea *1—2* (fig. 1 și 2), respectiv de la *3—2* la *2—1* (fig. 10 *c*, 10 *d* și 10 *e*).

Alimentarea bobinei se poate face în curent continuu sau alternativ, la o tensiune uzuală oarecare (24 V, 110, 220 V).

Reductorul (regulatorul) de presiune C

Servește la alimentarea prin intermediul ventilului electromagnetic a elementului de execuție cu o presiune de aer adecvată (1—2 kgf/cm^2), intrarea în reductorul de presiune racordîndu-se la rețeaua de

aer instrumental a fabricii ($\approx 3 \div 6$ kgf/cm^2); presiunea de ieșire dorită se poate fixa prin învîrtirea unei roți.

Principiul de funcționare rezultă din figura 9.

Elementul de execuție D

Elementul de execuție, notat în figurile 1 și 2 cu litera *D*, se compune dintr-un organ de acționare sau servomotor pneumatic, format dintr-o membrană închisă într-o cameră și un arc și dintr-un organ de execuție care, în cazul nostru, este un ventil obișnuit. Pentru asigurarea funcționării corecte a schemei de purjare automată, elementul de execuție trebuie să fie „normal închis" și poate fi montat într-una din variantele indicate în figurile 10 *a* sau 10 *b*.

În cazul recipienților care lucrează la presiuni ridicate (de exemplu 300 kgf/cm^2) sau la ventile de secțiuni mari, montajul cu element de execuție „normal închis" nu mai dă rezultate mulțumitoare, întrucît forța arcului care închide ventilul devine insuficientă și ca atare se pierde continuu o cantitate însemnată de gaz prețios. Pentru eliminarea acestui inconvenient pentru cazurile amintite, se folosesc elemente de execuție „normal deschise", la care închiderea se realizează cu ajutorul aerului comprimat, cu o presiune pînă la ≈ 2 kgf/cm^2 (fig. 10 *c* și 10 *d*). În cazul acesta, schema descrisă în figura 1 și 2 suferă mici modificări, în sensul că traductoarelor schițate în figurile 3 *a*, 3 *b*, 3 *c*, 4 *a*, 4 *b*, 5, 7 *a*, li se mai atașează, pe lîngă contactul electric normal deschis, care se închide la „nivel maxim", și un contact electric normal închis, care se deschide la „nivel minim", iar pentru traductoarele schițate în figurile 6 și 7 *b* trebuie făcut același montaj și la cota nivelului minim. De această dată, însă, contactele amintite (de minim și de maxim) nu mai acționează direct asupra bobinei ventilului electromagnetic cu trei căi, ci sînt incluse într-o schemă electrică simplă (fig. 10 *e*), care asigură funcționarea corectă a schemei.

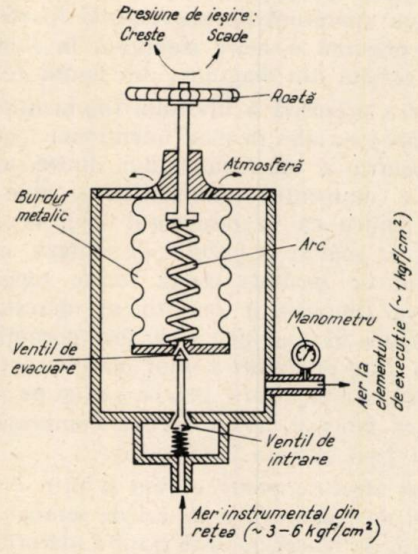


Fig. 9.

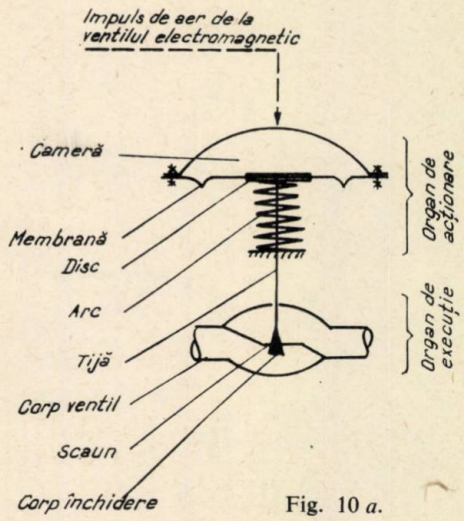


Fig. 10 *a*.

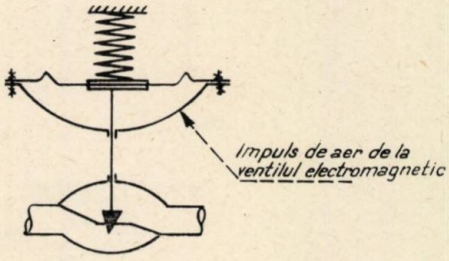


Fig. 10 *b*.

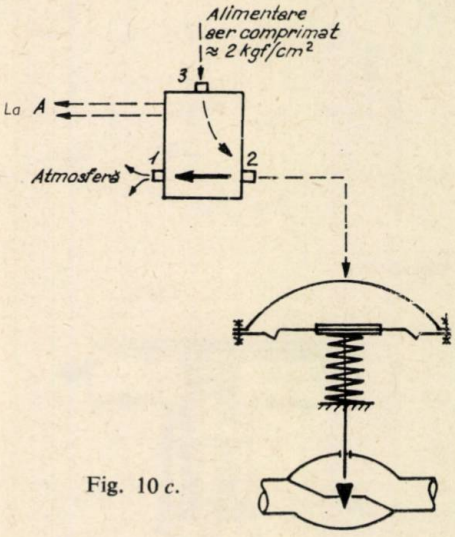


Fig. 10 *c*.

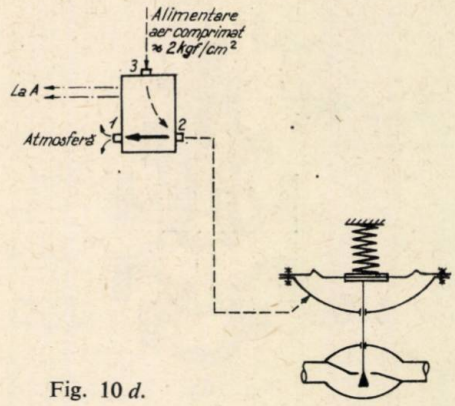


Fig. 10 *d*.

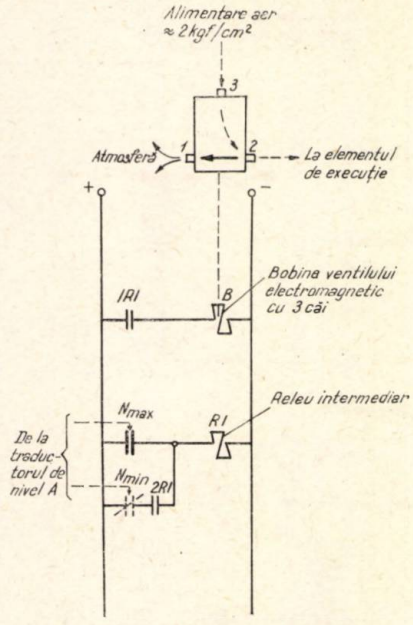


Fig. 10 *e*.

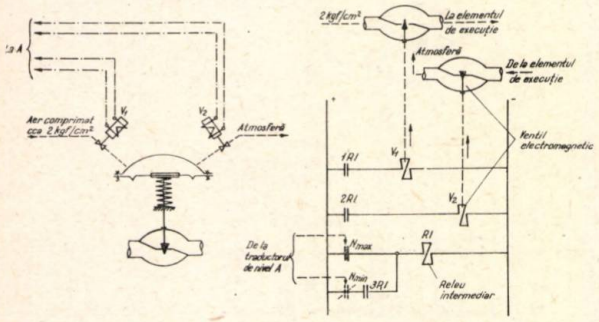


Fig. 10 *f*.

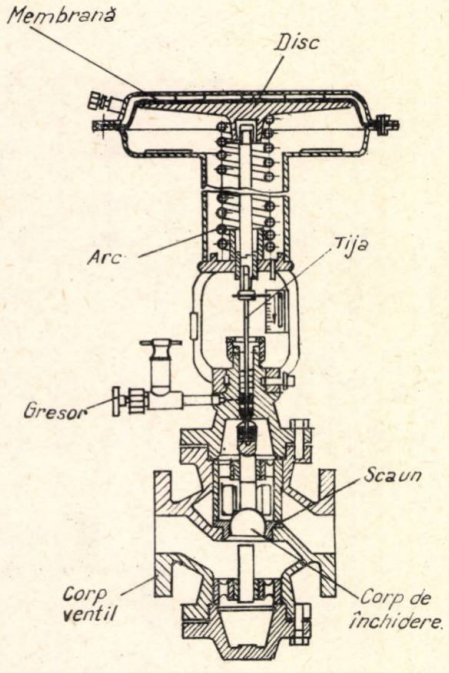


Fig. 10 *g*.

În starea normală a nivelului ($N_{min.} < N < N_{max.}$) bobina ventilului electromagnetic cu trei căi, care de data aceasta este alimentat cu aer comprimat prin ştuţul *3*, nu este sub tensiune, aerul circulă prin calea *3—2* şi închide elementul de execuţie.

La atingerea valorii maxime fixate a nivelului se închide contactul $N_{max.}$, care pune sub tensiune releul intermediar RI. Aceasta se automenţine cu ajutorul contactului său normal deschis *2RI*, înseriat cu contactul normal închis $N_{min.}$ şi pune bobina ventilului electromagnetic cu trei căi sub tensiune cu ajutorul contactului sau normal deschis 1RI. Ca urmare, se închide calea aerului *3—2* prin care se alimentează elementul de execuţie şi se deschide calea *2—1* prin care se evacuează aerul din camera membranei.

Ventilul se deschide datorită forţei arcului care era comprimat, începe evacuarea lichidului acumulat în separator, nivelul scade şi contactul $N_{max.}$ se deschide din nou. La atingerea valorii minime fixate a nivelului, se deschide contactul normal închis $N_{min.}$ şi se întrerupe automenţinerea releului *RI*, se deschide contactul *IRI*, şi bobina ventilului electromagnetic cu trei căi este scoasă de sub tensiune. Ca urmare, se închide din nou calea *2—1* şi se deschide calea *3—2*, care asigură aerul comprimat pentru închiderea elementului de execuţie. Schema este pregătită pentru o nouă purjare.

Acelaşi lucru se obţine dacă în locul ventilului electromagnetic cu trei căi se folosesc două ventile electromagnetice cu două căi, unul normal deschis (V_1) şi celălalt normal închis (V_2), conectate într-o schemă electrică adecvată (fig. 10 *f*).

La alegerea elementului de execuţie trebuie să se ţină cont de condiţiile de lucru ale recipientului (presiune, mediu etc.). Un element de execuţie uzual este reprezentat în figura 10 *g*.

Problema purjării automate a acestui separator de picături s-a pus în mod acut mai ales după deteriorarea unui compresor soldat şi cu un accident foarte grav de muncă, datorită pătrunderii apei acumulate în separatorul de picături în cilindrii compresorului. Instalaţia de purjare automată, deşi realizată cu aparatură de provenienţă foarte diferită (fig. 11), prezintă o mare siguranţă în funcţionare, aşa cum rezultă din diagrama din figura 12.

Valoarea prescrisă a nivelului (momentul declanşării purjării) s-a ales în mod intenţionat foarte joasă (12%), pentru a mări intervalul dintre momentul purjării la momentul semnalizării şi, mai ales, al blocării, pentru că în momentul unui deranjament la turnul de spălare a gazului de sinteză, nivelul în separatorul de picături creşte foarte repede. Prin declanşarea timpurie a purjării se măreşte timpul dintre intrarea în funcţiune a blocării, permiţînd astfel luarea de către operatori a unor măsuri suplimentare după apariţia semnalizării, pentru a evita pe cît posibil declanşarea blocării, adică oprirea compresorului de sinteză şi prin aceasta a fabricii.

Acelaşi efect se poate obţine şi prin distanţarea sistemului de blocare faţă de cel de semnalizare, dar acest lucru, de obicei, nu este posibil, datorită dimensiunilor, în general, reduse ale separatoarelor de picături.

Un sistem de purjare automată asemănător cu cel schițat în figura 11 și care lucrează, de asemenea, foarte bine s-a aplicat la fabrica de metanol I, cu deosebirea că în acest caz ca traductor de nivel s-a ales un sistem ca în figura 7 *a*.

Concluzii

Sistemul de purjare automată, realizat cu ajutorul uneia din schemele descrise sau cu o combinație dintre ele, prezintă o serie de avantaje care justifică introducerea lui. Printre acestea se amintesc:

1. Eliminarea pericolului intrării lichidului în compresoare, deci, evitarea deteriorării acestora cu toate inconvenientele grave legate de aceasta (cheltuieli pentru repararea compresorului, pierderi de producție prin ieșirea compresorului pe timpul reparației din fluxul tehnologic, accidente de muncă etc.).

2. Eliminarea pierderilor de gaz, care în cazul purjărilor manuale dese sînt inevitabile.

3. Purjarea făcîndu-se automat, se poate realiza, prin redistribuirea atribuțiilor operatorilor, o reducere a schemei oameni-utilaj a instalației, lucru care duce la importante economii.

4. Purjarea automată se face în funcție de un parametru legat de funcționarea instalației (nivelului) și nu de un parametru arbitrar (timpul), ca la purjarea manuală, deci, crește siguranța în funcționare a acesteia.

5. Instalația de purjare automată poate fi aplicată ușor pe instalații deja existente și prezintă o mare siguranță în funcționare, mai ales datorită folosirii elementelor de execuție pneumatice, care s-au dovedit în decursul anilor a fi foarte robuste, eliminîndu-se totodată și folosirea servomotoarelor speciale și scumpe.

6. Părțile componente ale instalației sînt aparate uzuale existente practic în toate combinatele chimice, iar o parte din ele pot fi construite prin efort propriu

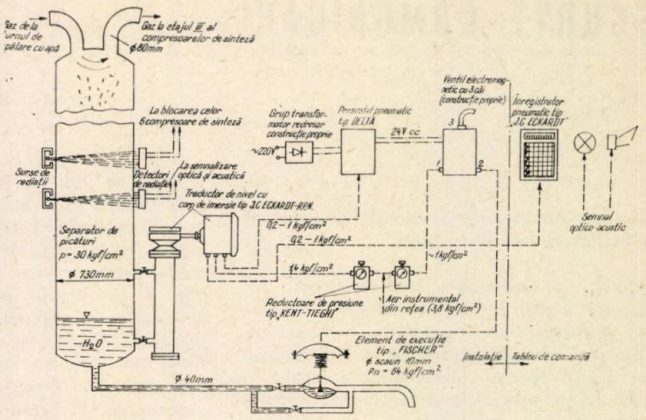


Fig. 11.

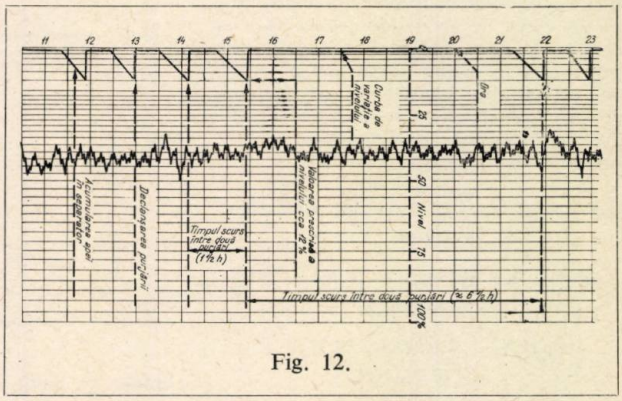
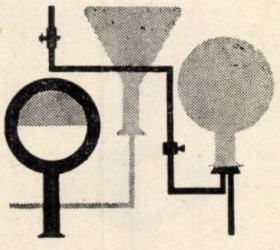


Fig. 12.

(traductoarele cu plutitor, traductoarele capacitive, ventilele electromagnetice cu 2 și 3 căi, elemente de execuție etc.).

7. Sistemul descris poate fi folosit într-o variantă oarecare și la eliminarea lichidului sau la reglarea bipozițională a nivelului într-un recipient oarecare



SCURTE COMUNICĂRI

* * *

Turuta A., Crişan T. şi Pal M.

Metodă complexonometrică de determinare a fenilacetilenei din stiren

Pentru determinarea fenilacetilenei din stiren, literatura de specialitate indică [1, 2] precipitarea cu azotat de argint, filtrarea precipitatului de fenilacetilură de argint format, dizolvarea acestuia în acid azotic şi titrarea argintului din soluţia obţinută cu sulfocianură de amoniu. Această metodă este însă puţin reproductibilă, avînd în acelaşi timp şi o precizie mică.

În această lucrare fenilacetilena se precipită cu un exces de azotat de argint, care se determină apoi complexonometric prin deplasarea în mediu amoniacal a ionilor de nichel din complexul cu cianură, de către ionii de argint şi titrarea nichelului pus în libertate cu complexon III în prezenţă de murexid:

$$C_6H_5{-}C{\equiv}CH + AgNO_3 {\equiv} C_6H_5{-}C{\equiv}CAg + HNO_3$$

$$2AgNO_3 + K_2[Ni(CN)_4] = 2K[Ag(CN)_2] + Ni(NO_3)_2$$

$$Na_2H_2Y + Ni(NO_3)_2 = NiH_2Y + 2\,NaNO_3$$

Metoda este exactă şi sensibilă la cantităţi mici de fenilacetilenă.

Reactivi întrebuinţaţi:

— Azotat de argint, soluţie 40 g/l; se dizolvă 40 g azotat de argint în 60 ml apă distilată şi se diluează la un litru cu metanol.

— Amoniac, soluţie concentrată 25%.

— Metanol, p.a.

— Soluţie de spălare; la 250 ml metanol se adaugă 1 ml amoniac concentrat.

— Indicator murexid; un gram de murexid se mojarează fin şi omogen cu 100 g NaCl.

— Complexon III, soluţie 0,05 M.

— Sulfat de nichel, $NiSO_4$, p.a.

— Cianură de potasiu, KCN, p.a.

— Tetracianonichelat de potasiu, $K_2[Ni(CN)_4]$ soluţie 24 g/l; în 50 ml apă distilată se dizolvă 20 g $NiSO_4$ şi se adaugă în porţiuni mici, agitînd energic, 20 g cianură de potasiu p.a. În soluţia obţinută se adaugă 100 ml alcool etilic pentru precipitarea completă a sulfatului de potasiu. Acesta se separă prin filtrare la trompa de vid, iar filtratul se evaporă pe baie de apă pînă aproape de sec. Rezultă o masă cristalină care se amestecă cu 50 ml alcool etilic rece, se filtrează la vid prin pîlnie Büchner şi se spală de două ori cu cîte 3 ml alcool etilic. Cristalele fine, aciculare, se repartizează uniform pe o hîrtie de filtru şi se lasă 1—3 zile la aer lipsit de praf. În acest timp, urmele de cianură de potasiu nereacţionate se carbonatează. Tetracianonichelatul de potasiu se păstrează într-un borcan curat şi uscat cu dop şlefuit.

Modul de lucru

Într-un pahar de titrare, care conţine 5 ml soluţie de azotat de argint şi 3 ml amoniac, se pipetează 25 ml stiren de analizat. Se introduce paharul într-o baie de gheaţă cu sare şi se ţine la temperatura de $-5 \div 0°C$, timp de 20 min, agitînd din cînd în cînd. Se filtrează apoi precipitatul pe hîrtie de filtru cantitativă bandă albastră, spălînd precipitatul cu 100—150 ml soluţie de spălare. Înainte de titrare se adaugă în proba de analizat, 50 ml apă distilată, 4 ml amoniac, 5 ml tetracianonichelat de potasiu şi murexid. Se titrează cu complexon III pînă la virarea culorii de la galben la violet. În prealabil se efectuează o probă-martor care conţine 5 ml azotat de argint, 7 ml amoniac, 100—150 ml metanol, 50 ml apă şi murexid.

Modul de calcul

Conţinutul de fenilacetilenă (F.A) din stiren exprimat în procente greutate se calculează după formula:

$$\% \text{ F.A.} = \frac{(N\text{-}n) \cdot f \cdot 0{,}01020}{25 \cdot 0{,}9} \cdot 100$$

în care:

N	reprezintă	ml complexon III 0,05 M consumaţi la titrarea probei-martor;
n	—	ml complexon III 0,05 M consumaţi la titrarea probei de analizat;
f	—	factorul soluţiei de complexon III 0,05 M;
0,0102	—	grame fenilacetilenă, corespunzătoare la un ml complexon III 0,05 M;
0,9	—	densitatea stirenului, g/ml

Tabela 1

Nr. crt.	Fenilacetilenă introdusă, mg	Fenilacetilenă găsită, mg	Diferenţa, mg
1	1,080	1,018	—0,062
2	1,080	1,122	+0,042
3	1,080	1,020	—0,060
4	1,620	1,632	+0,012
5	1,620	1,530	—0,09
6	2,700	2,750	+0,05
7	2,700	2,754	+0,054

Metoda a fost verificată pe amestecuri sintetice de fenilacetilenă p.a. şi stiren de concentraţie 99,5%.

Rezultatele obţinute sînt redate în tabela 1.

Concluzii

— Metoda permite determinarea fenilacetilenei din stiren, complexonometric, prin deplasarea în mediu amoniacal a ionilor de nichel din complexul cu cianură, de către ionii de argint şi titrarea nichelului pus în libertate cu complexon III;

— Eroarea absolută a metodei este cuprinsă între —0,012 şi + 0,062 mg;

— Sensibilitatea metodei: 0,001% fenilacetilenă în stiren.

— Metoda se aplică cu aceeaşi eroare şi sensibilitate şi la α-metilstiren.

1. Gibello, H. Le styrène et ses polymères, Paris, 1956, p. 13.
2. Liteanu, C. Chimie analitică cantitativă, volumetria, Ed. didactică şi pedagogică, Bucureşti, 1964, p. 482.
3. Pribil, R. Complexonii în chimia analitică. Ed. tehnică, Bucureşti, 1961, p. 287.

Deea Stejaru şi R. Popescu

CONSIDERAŢII ASUPRA SEPARĂRII ŞI DETERMINĂRII *n*-ALCANILOR DIN PRODUSELE PETROLIERE GRELE PRIN ADUCTARE CU UREE

Cunoaşterea conţinutului de *n*-alcani, precum şi separarea acestora din diferitele produse petroliere capătă pe zi ce trece o importanţă tot mai mare în industria prelucrătoare ca şi în lucrările de laborator. Este nevoie tot mai mult de metode rapide şi exacte de investigare şi aceasta explică numărul relativ mare de publicaţii ale diverşilor cercetători, în acest domeniu.

Ca metodă de determinare a conţinutului de *n*-alcani din produsele petroliere, aductarea cu uree este folosită cu succes. Separarea acestora din fracţiunile grele de petrol şi, în special, din uleiuri, unde se găsesc în amestec cu alte tipuri de hidrocarburi şi cu heterocompuşi, se poate face în bune condiţii, prin aplicarea metodei de aductare, folosindu-se următoarele procedee [1—3]:

— aductare cu uree în soluţie concentrată sau diluată;

— aductare prin amestecarea ureei cristaline cu produsul de studiat;

— aductare prin percolarea produsului printr-un pat fix de cristale de uree sau uree depusă pe un suport inert.

În scopuri analitice, determinarea *n*-alcanilor s-a făcut după o prealabilă îndepărtare a hidrocarburilor aromatice şi a răşinilor prin eluţie pe adsorbenţi, amestecînd apoi ureea cu produsul de studiat, dizolvat în solvent [4—7].

S-au executat separări de *n*-alcani la temperaturi diferite, cu solvenţi şi promotori diferiţi, cu ureea în diferite rapoarte faţă de produs.

În ceea ce priveşte recuperarea alcanilor normali din aductul format, aceasta se face prin dizolvare în apă la 50—70°C. Disociaţia este uşurată prin folosirea alcoolilor sau a soluţiilor diluate de acid clorhidric. Alte metode constau în extracţia cu solvenţi la fierbere, solvenţi ce nu distrug molecula de uree, sau cu gaze inerte calde [3, 8].

Alcanii normali, separaţi prin aductare, conţin cantităţi mici din alte tipuri de hidrocarburi, în general, hidrocarburi liniare, cu catene destul de lungi, pe care sînt grefate grupări metil, fenil sau un ciclu saturat. Astfel de hidrocarburi pot fi aductate şi se găsesc în amestec cu *n*-alcanii separaţi [2].

În lucrarea de faţă s-au studiat separarea şi determinarea *n*-alcanilor din uleiuri minerale, folosind proprietatea pe care o are ureea de a forma aducţi cu hidrocarburile cu catene liniare, în prezenţa unor promotori.

Rezultate experimentale

Separarea *n*-alcanilor din produse petroliere grele s-a făcut într-o coloană de sticlă, a cărei formă şi dimensiuni sînt arătate în figura 1, umplută cu uree sub formă de pulbere. Hidrocarburile ce nu formează aducţi sînt îndepărtate cantitativ din coloană cu ajutorul unui solvent, iar *n*-alcanii aductaţi sînt recuperaţi prin extracţie cu benzen la fierbere, cînd are loc distrugerea structurii cristaline hexagonale a complexului format. Îndepărtarea izo- şi cicloalcanilor din coloană se face mult mai bine dacă se adaugă alături de uree o cantitate oarecare de material inert granulat, în cazul de faţă, carbură de siliciu. Aceasta are rolul de a uşura răspîndirea solventului în toată masa şi astfel se realizează o spălare mai bună a aductului format şi o micşorare apreciabilă a timpului de spălare.

Pentru ca întregul proces să decurgă la temperatură constantă, s-a folosit un termostat cu o precizie de $\pm$ 0,02°C, cu ajutorul căruia s-a asigurat temperatura necesară în coloană.

S-au folosit următoarele substanţe chimice:

— uree produsă de UC Bruxelles, sub formă de pulbere, activată timp de 48 ore în etuvă electrică, la 90—95°C;

— benzen de puritate analitică, $n_D^{20} = 1{,}5005$;

— carbură de siliciu albă, produsă de Uzina Carbochim din Cluj;

— alcool metilic absolut.

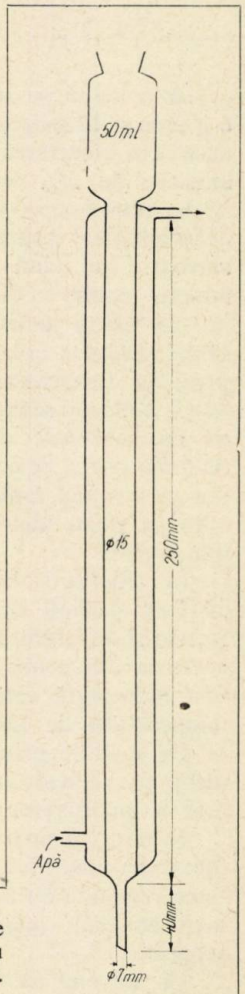


Figura 1. Coloana de sticlă folosită pentru separarea *n*-alcanilor.

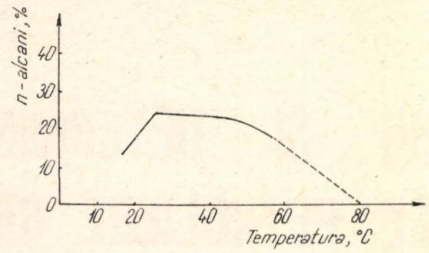


Figura 2. Variaţia concentraţiei *n*-alcanilor extraşi, funcţie de temperatura de lucru, folosind ca solvent benzenul.

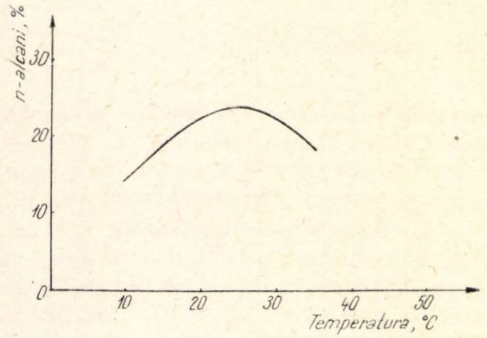


Figura 3. Variaţia concentraţiei *n*-alcanilor extraşi, funcţie de temperatura de lucru, folosind ca solvent tetraclorura de carbon.

În coloană se introduce un amestec format din 6 g uree şi 12 g carbură de siliciu, după care urmează tasarea şi umectarea cu 20 ml solvent format dintr-un amestec de 5% alcool metilic absolut în benzen.

Se introduc în coloana astfel pregătită, 2 g ulei dezaromatizat în prealabil pe silicagel, diluat cu 15 ml solvent. Cînd toată proba a intrat în coloană se spală aductul format cu 50 ml solvent (benzen), prinzîndu-se într-un balon produsul antrenat (izo + cicloalcani). După spălarea completă, aductul este descompus în prezenţa benzenului, încălzind coloana la 79,5—80°C; *n*-alcanii separaţi, care părăsesc coloana împreună cu benzenul, sînt colectaţi în al doilea balon. Atît din proba ce conţine izo- şi cicloalcani cît şi din cea ce conţine *n*-alcani se îndepărtează solventul şi apoi se poate determina, prin cîntărire, conţinutul din fiecare.

În vederea stabilirii condiţiilor optime de lucru, au fost studiaţi diverşi parametri care influenţează formarea aductului ureei cu *n*-alcanii şi deci extragerea acestora din proba luată în lucru. Astfel, atenţia a fost îndreptată spre raportul probă: uree, solvenţi, temperatura de lucru, promotori etc.

Ca materie primă a fost folosit în toate cazurile uleiul provenit de la distilarea în vid a păcurii rezultate la prelucrarea ţiţeiurilor parafinoase.

În ceea ce priveşte raportul probă: uree, au fost încercate mai multe rapoarte, dintre care cele mai bune rezultate au dat rapoartele 1:3 şi 1:6. Folosirea unei cantităţi mai mari de uree nu a influenţat separarea.

Ca solvenţi au fost folosiţi benzenul, tetraclorura de carbon şi ciclohexanul. Benzenul şi tetraclorura de carbon au condus la separări bune, în schimb în studiile făcute cu ciclohexan, randamentele în *n*-alcani au fost sub 50%. Faţă de benzen, tetraclorura de carbon prezintă dezavantajul că poate fi folosită într-un domeniu mai redus de temperatură.

Temperatura optimă de lucru a fost de 25°C. Cu cît temperatura de lucru scade sub temperatrura camerei (25°C) separarea este îngreuiată datorită tendinţei de congelare a uleiului. Prin creşterea temperaturii, echilibrul în reacţia de formare a aductului: uree + molecula de aductat $\rightleftarrows$ aduct se deplasează spre stînga, astfel încît la temperatura de fierbere a solventului reacţia nu mai are loc.

În cazul tetraclorurii de carbon, tendinţa aceasta se manifestă la temperaturi mai coborîte decît la benzen. Acest lucru se poate observa, de altfel, în figurile 2 şi 3, în care se arată variaţia concentraţiei în procente a *n*-alcanilor extraşi, funcţie de temperatura la care s-a executat determinarea, folosind ca solvenţi benzenul şi tetraclorura de carbon.

Ca promotori au fost folosiţi alcoolii inferiori. În cazul folosirii alcoolilor cu greutăţi moleculare mai mari, separările au fost incomplete (tabela 1).

Tabela 1

VARIAŢIA CONCENTRAŢIEI *n*-ALCANILOR EXTRAŞI CU UREE, FUNCŢIE DE TEMPERATURĂ, ÎN CAZUL FOLOSIRII BENZENULUI CA SOLVENT ŞI LA DIVERSE RAPOARTE ULEI : UREE

Temperatura de lucru	Hidrocarburi determinate	1:3	1:6	1:12
17°C	*n*-alcani	13,8	—	—
	izo — + cicloalcani	85,8	—	—
	pierderi	0,4	—	—
25°C	*n*-alcani	24,3	24,8	24,5
	izo — + cicloalcani	75,4	75,0	75,2
	pierderi	0,3	0,2	0,3
45°C	*n*-alcani	22,8	23,3	22,8
	izo — + cicloalcani	77,0	76,5	76,6
	pierderi	0,2	0,2	0,1
55°C	*n*-alcani	19,4	19,6	—
	izo — + cicloalcani	80,6	80,7	—
	pierderi	0,0	0,7	—

Lipsa promotorilor din solvent a demonstrat că aductarea nu are loc decît numai în prezenţa acestora.

În mod obişnuit, ca promotor s-a folosit alcoolul metilic în concentraţie de 5% în benzen. Concentraţiile mai mari fac ca o oarecare cantitate de uree să părăsească coloana o dată cu efluentul.

În tabelele 2 şi 3 sînt prezentate rezultatele obţinute şi discutate pînă în prezent privind rapoartele dintre ulei şi uree, temperatura de lucru şi solvenţi (benzenul şi tetraclorura de carbon).

Pentru stabilirea influenţei pe care ar putea să o aibă asupra complexării prezenţa hidrocarburilor aromatice şi a răşinilor din uleiuri, s-a făcut un studiu comparativ pe ulei dezaromatizat în prealabil şi ulei ca atare. Dezaromatizarea s-a făcut trecînd uleiul printr-o coloană umplută cu silicagel

Tabela 2

VARIAȚIA CONCENTRAȚIEI *n*-ALCANILOR EXTRAȘI CU UREE, FUNCȚIE DE TEMPERATURĂ, ÎN CAZUL FOLOSIRII TETRACLORURII DE CARBON CA SOLVENT ȘI LA DIVERSE RAPOARTE ULEI: UREE

Temperatura	Hidrocarburi determinate	1:1,5	1:3	1:6	1:12
10°C	*n*-alcani	—	14,1	—	—
	izo—+cicloalcani	—	85,4	—	—
	pierderi	—	0,5	—	—
15°C	*n*-alcani	—	17,9	—	—
	izo—+cicloalcani	—	81,8	—	—
	pierderi	—	0,3	—	—
25°C	*n*-alcani	24,1	24,3	24,1	25,0
	izo—+cicloalcani	75,6	75,6	75,7	74,7
	pierderi	0,3	0,1	0,2	0,3
35°C	*n*-alcani	—	16,8	—	—
	izo—+cicloalcani	—	83,2	—	—
	pierderi	—	0,0	—	—

Tabela 3

VARIAȚIA RANDAMENTULUI ÎN *n*-ALCANI CU CREȘTEREA GREUTĂȚII MOLECULARE A ALCOOLULUI FOLOSIT CA PROMOTOR PENTRU ADUCTARE

Hidrocarburi determinate	alcool metilic	alcool izopropilic	alcool izobutilic	alcool amilic
n-alcani, %	18,9	17,1	17,2	14,3
izo—+cicloalcani, %	81,0	82,7	82,4	85,4
pierderi, %	0,1	0,2	0,4	0,3

Condiții de lucru:

solvent: benzen,
temperatura: 25°C,
raport ulei/uree: 1:3,
concentrația promotorului: 5%.

Rezultatele obținute au permis să se tragă concluzia că prezența hidrocarburilor aromatice și a rășinilor nu a influențat procesul de aductare. Acest lucru este evidențiat în tabela 4 în care se arată prin comparație rezultatele obținute cu un ulei dezaromatizat și cu unul neprelucrat.

Alcanii normali separați din uleiurile nedezaromatizate au conținut o cantitate foarte mică

Tabela 4

CONCENTRAȚIILE *n*-ALCANILOR SEPARAȚI DIN TREI ULEIURI DEZAROMATIZATE ȘI NEDEZAROMATIZATE. REZULTATE COMPARATIVE.

Denumirea uleiului	Concentrația *n*-alcanilor în	
	ulei dezaromatizat	ulei nedezaromatizat
ulei ușor	10,7	10,6
ulei mediu I	13,9	14,3
ulei mediu II	18,3	18,6

Condiții de lucru:

solvent: benzen,
temperatura: 25°C,
raport ulei/uree: 1:3,
promotor: alcool metilic: 5%.

Tabela 5

REZULTATELE OBȚINUTE ÎN URMA EXECUTĂRII UNEI SERII DE DETERMINĂRI PE ACEEAȘI COLOANĂ CU UREE

Hidrocarburi determinate	Numărul determinării						
	1	2	3	4	5	6	7
n-alcani, %	18,2	18,1	18,2	18,1	18,3	18,3	18,3
izo—+ciclo-alcani, %	81,8	81,9	81,8	81,6	81,6	81,6	82,0
pierderi, %	—	—	—	0,3	0,1	0,1	—

Condiții de lucru:

solvent: benzen,
temperatura: 25°C,
raport ulei/uree: 1:3,
promotor: alcool metilic: 5%,
proba: ulei mediu dezaromatizat.

de hidrocarburi aromatice, sub limita de detecție a acestora prin metode cromatografice, prezența lor fiind sesizată numai prin absorbție în UV.

Ultima fază în extragerea *n*-alcanilor prin aductare cu uree constă în descompunerea aductului format în coloană. Aceasta a fost făcută prin două procedee:

— cu apă distilată încălzită la 60°C, în care caz are loc o dizolvare a ureei, care părăsește coloana, iar *n*-alcanii separați sînt dizolvați ulterior în benzen;

— cu benzen la temperatura de 79,5—80°C, benzenul extrăgînd *n*-alcanii din aduct.

În ambele cazuri, aductul a fost descompus în întregime și *n*-alcanii au fost recuperați cantitativ, metoda a doua fiind însă mai operativă deoarece *n*-alcanii pot fi extrași din coloană direct cu solvent, spre deosebire de primul caz, cînd sînt necesare operații suplimentare. Descompunînd aductul cu benzen, coloana poate fi refolosită după o activare prin încălzire la 90°C, timp de 4—6 ore, în curent de azot. În tabela 5 sînt prezentate rezultatele obținute folosind aceeași coloană cu uree la un număr de șapte determinări succesive.

Separarea *n*-alcanilor din uleiuri grele și din bitumurile parafinoase nu a necesitat modificări ale metodicii de lucru. Metoda poate fi folosită și pentru determinarea *n*-alcanilor din fracțiuni mai ușoare de petrol.

După ce a fost făcută separarea *n*-alcanilor prin procedeul arătat, s-a executat cromatograma amestecului cu ajutorul unui cromatograf de gaze Perkin-Elmer, model F 11, prevăzut cu detector dublu de ionizare, cu flacără și temperatură programată. Utilizîndu-se o coloană cu lungimea de 50 cm și cu diametrul de 2 mm, umplută cu chromosorb W, impregnat cu 5% în greutate ulei de silicon E 301, s-a putut determina compoziția amestecului de hidrocarburi normale extras din diverse produse petroliere. Temperatura de lucru a fost programată între 125 și 290°C, cu o viteză de 3°C pe minut, iar ca gaz purtător s-a folosit azotul, la un debit de 50 ml pe minut. În figura 4 se arată cromatograma obținută în urma analizei unui amestec de *n*-alcani extrași dintr-un ulei mediu distilat, lucrîndu-se în condițiile arătate, iar în figura 5 este arătată cromatograma obținută în cazul analizei uleiului mediu distilat înaintea aductării sale cu uree.

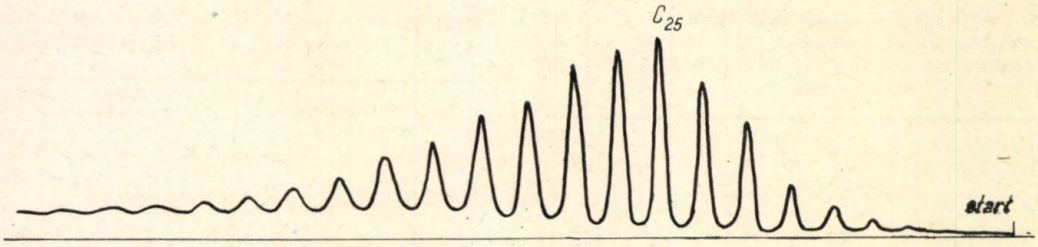


Figura 4. Cromatograma unui amestec de *n*-alcani extraşi dintr-un ulei mediu distilat.

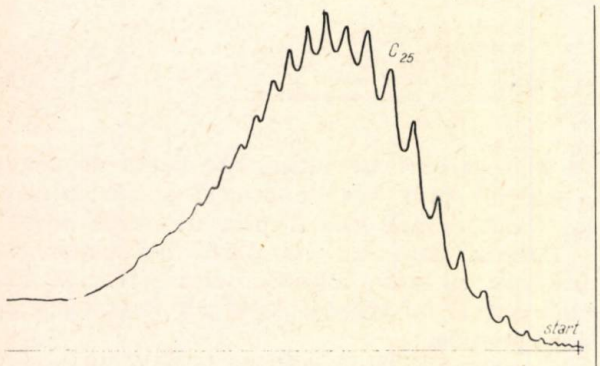


Figura 5. Cromatograma unei probe de ulei mediu distilat, înaintea aductării sale cu uree.

În încheiere mai trebuie arătat că au fost făcute o serie de analize asupra unor probe de ulei în care au fost introduse cantităţi diferite de *n*-alcani în stare pură. În două exemple de acest fel s-a folosit *n*-tetracosanul, care a fost introdus în cantitate de 4% şi, respectiv, 9% într-un ulei cu conţinut de *n*-alcani — determinat prin aductare cu uree — de 14,3%. Rezultatele analizelor au arătat un conţinut în *n*-alcani de 18,2, respectiv 23,0%, ceea ce arată că a fost regăsită întreaga cantitate de *n*-tetracosan, introdusă iniţial.

Concluzii

Studiul a fost întreprins în scopul îmbunătăţirii tehnicii de lucru în determinarea conţinutului de *n*-alcani din produsele petroliere, prin metoda aductării cu uree. S-a arătat că, folosind benzenul ca solvent, alcoolul metilic ca promotor şi ureea ca aductant, într-o coloană din sticlă se poate face separarea *n*-alcanilor cu rezultate bune. Distrugerea aductului format şi recuperarea *n*-alcanilor cu ajutorul benzenului, la temperatura de fierbere a acestuia, precum şi uscarea ulterioară a ureei în coloană, într-un curent de azot, la temperatura de 90°C, au contribuit la o economisire importantă de timp şi de materiale. Acest lucru se face simţit, în special, în cazul executării unui număr mai mare de analize.

Prezenţa hidrocarburilor aromatice influenţînd în mai mică măsură rezultatele (cantităţile de hidrocarburi aromatice rămase în fracţia de *n*-alcani fiind sub limita de detecţie prin metodele cromatografice), s-a tras concluzia că analizele pot fi efectuate în bune condiţii, direct pe materiile prime, nefiind necesară o eventuală dezaromatizare.

Pentru determinarea lungimii catenei *n*-alcanilor separaţi şi deci a compoziţiei fracţiei respective, utilizarea cromatografiei de gaze cu temperatură programată folosind siliconul elastomer ca fază staţionară s-a dovedit a fi de un real folos. În cromatograma prezentată în figura 4 se poate vedea că *n*-alcanii conţinuţi au o lungime a catenei cuprinsă între 18 şi 38 de atomi de carbon, ceea ce este o indicaţie asupra intervalului de fierbere a produsului analizat.

Bibliografie

1. Fritz, B. În: European Chemical News Normal Paraffins Supplement 2, dec. 1966, p. 29.
2. Hepp, H. J. În: SUA, 3247177, aprilie 19, 1966.
3. Charles, H. În: Middlebrooks US 3152084, oct. 6, 1964.
4. Leibnitz, E., Hager, W., Finke, M. În: Journal Prakt. Chem. 7, dec. 1958, p. 154.
5. Mair, B. J., Marculaitis, W. J., Rossini, F. D. În: Anal. Chem., 29, (1) 1957, p. 92.
6. Ludwig, J. F. În: Anal. Chem., 37, (13), 1965, p. 1 932.
7. Feng Wang, P. I. În: Union Ind. Research Inst. Report, 19, 1956, p. 13.
8. Martinez, J. M., Roncero, A. V. În: Analysis and characterisation of Oil, Fats and Fat Products, I, Edited by Brekenoogen Interscience Publishers J. Wiley, London, 1964.

A. Mascaş, S. Sîrbu şi N. Sipoş

DISPOZITIV DE STABILIRE AUTOMATĂ A PUNCTULUI FINAL LA DETERMINAREA APEI PRIN METODA KARL FISCHER

Problema identificării şi a determinării cantitative a apei în prezenţa altor substanţe prezintă un interes deosebit în chimia analitică. Pentru rezolvarea ei, s-a dezvoltat o ramură separată a analizei fizico-chimice, „acvametria" [1].

Dintre metodele propuse pentru determinarea conţinutului în apă al diferitelor substanţe, unele au la bază reacţii chimice, altele diferite proprietăţi fizice. În cele ce urmează sînt prezentate sumar principalele direcţii încercate:

A. Metode bazate pe reacţia de hidroliză a clorurilor acide [2], de tipul:

$$R\text{COCl} + H_2O \rightarrow R\text{COOH} + \text{HCl} \qquad (1)$$

Pentru determinări cantitative se foloseşte o probă-martor, care are la bază o reacţie de esterificare de tipul:

$$R\text{COCl} + R'\text{OH} \rightarrow R\text{COO}R' + \text{HCl} \qquad (2)$$

Conţinutul în apă al probei rezultă din diferenţa de aciditate în urma reacţiilor (1) şi (2).

B. Metode bazate pe hidroliza anhidridelor la acizi liberi:

$$(R\text{CO})_2\,O + H_2O \rightarrow 2\,R\text{COOH} \qquad (3)$$

În cadrul hidrolizei anhidridelor viteza de reacţie este considerabil mai mică decît în cazul clorurilor acide.

C. Pentru determinarea apei în alcooli, halogenuri alcaline, esteri, eteri şi hidrocarburi, s-au utilizat cu succes, ca reactivi, *terţ*-butil orto-vanadatul [3] şi tetraacetatul de plumb [4].

D. Metodele cu caracter gravimetric se bazează pe uscare [5] în diferite condiţii sau pe distilare [6]. Aceste metode sînt aplicabile numai la substanţe nevolatile şi stabile la temperatura de lucru.

E. Pentru determinarea apei au fost, de asemenea, luate în consideraţie metodele moderne de analiză fizico-chimică: cromatografia [7, 8, 9], colorimetria [10], spectrofotometria în ultiaviolet [11], spectrofotometria în infraroşu [12], rezonanţa magnetică nucleară [13, 14], metode radiochimice [15, 16], metode nefelometrice şi turbidimetrice [17], metode termice, bazate pe măsurători de conductivitate termică [18], sau pe măsurători termogravimetrice şi termodiferenţiale [19, 20], precum şi metode bazate pe măsurători electrometrice [21, 22].

Aceste metode, deşi expeditive şi de mare precizie, sînt, în general, limitate la cazuri mai mult sau mai puţin particulare.

În prezent, metoda cel mai larg utilizată pentru determinarea apei este cea care foloseşte aşa-numitul reactiv Karl Fischer, descris încă în 1935 [23]. Modul de preparare, de păstrare şi de utilizare a reactivului este descris în sute de publicaţii [10].

Reactivul Karl Fischer este constituit din iod, bioxid de sulf şi piridină — componenţi activi — şi un solvent, uzual metanol.

Modul de preparare, raportul componenţilor şi vechimea reactivului au influenţă asupra rezultatelor [1, 24, 25].

Determinarea apei cu reactivul Karl Fischer se bazează pe reacţia iodului cu bioxidul de sulf în prezenţa apei:

$$J_2 + SO_2 + H_2O \rightleftarrows H_2SO_4 + 2\ \text{HJ}. \qquad (4)$$

Pentru ca echilibrul să fie deplasat cantitativ spre dreapta, trebuie ca acidul liber format să fie legat imediat. Prezenţa piridinei în exces realizează acest obiectiv, conform reacţiei:

$$C_5H_5N.J_2 + C_5H_5N\,.\,SO_2 + C_5H_5N + H_2O \rightarrow$$
$$\rightarrow 2C_5H_5N\,.\,\text{HJ} + C_5H_5N\,.\,SO_3. \qquad (5)$$

Ultimul component reacţionează în continuare cu solventul. În cazul metanolului se formează:

$$C_5H_5N\,.\,SO_3 + CH_3OH \rightarrow C_5H_5N(H)OSO_3CH_3. \qquad (6)$$

Datorită iodului, reactivul Karl Fischer are culoare brună. La titrarea cu o soluţie cu conţinut de apă, iodul se consumă conform reacţiei (5) şi la echivalenţă culoarea brună a reactivului virează la galben pai. Pe această virare se bazează detectarea vizuală a punctului de echivalenţă.

Detectarea vizuală a punctului de echivalenţă este dificilă, iar în cazul unor medii de lucru colorate sau tulburi este improprie [26].

Pentru înlăturarea acestor neajunsuri şi a erorilor pe care le implică, s-a adoptat detectarea punctului de echivalenţă prin metode fizice [27]. Au fost luate în consideraţie metode potenţiometrice, culometrice, spectrofotometrice, polarografia diferenţială etc. [28—32].

Cea mai largă utilizare o au metodele electrometrice, în special, cele cu electrozi polarizabili, stabilirea punctului final (de echivalenţă) făcîndu-se prin tehnica „dead-stop" [33—36].

Tehnica „dead-stop" este aplicabilă atît pentru macro, cît şi pentru microtitrări şi utilizabilă atît în cazul metodelor manuale, cît şi în cazul celor automatizate, iar reproductibilitatea este mai bună de 0,1 ml reactiv echivalent la $\leqslant$ 0,3 mg apă [10], în funcţie de factorul reactivului Karl Fischer.

Aplicarea tehnicii „dead-stop" este posibilă în cazul sistemelor în care există o tranziţie bruscă

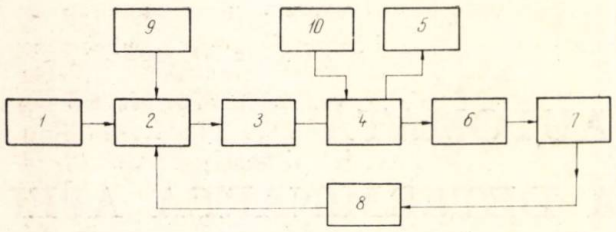


Fig. 1. Schema bloc a dispozitivului.

de la starea de polarizare sau de depolarizare a unui electrod, la depolarizarea, respectiv, la polarizarea lui, această tranziție coincizînd cu punctul final al titrării. În cazul titrării cu reactiv Karl Fischer, trecerea de la starea de polarizare la starea de depolarizare sau invers este provocată de apariția sau de dispariția iodului liber în sistem. Momentul acesta poate fi sesizat cu un aparat indicator, ochiu magic etc. În acest moment trebuie oprită titrarea. Pentru a se evita curgerea de titrant după atingerea punctului de echivalență — fenomen inerent în cazul acționării manuale — oprirea titrantului poate fi efectuată automat, de către dispozitive speciale.

Pe baza considerațiilor de mai sus și ținînd seama de marea solicitare, atît pe plan intern, cît și în alte laboratoare de cercetări și de control a fost realizat și multiplicat un aparat care permite atît stabilirea automată a punctului de echivalență, la titrarea Karl Fischer, cît și oprirea automată a titrantului.

2. Elementul de comparație format dintr-o punte de măsurare Wheatstone, care cuprinde într-unul din brațele ei o rezistență de echilibrare, iar în altul electrozii elementului sensibil *1* (fig. 2).

3. Amplificatorul electronic, complet tranzistorizat.

4. Elementul de comandă format dintr-un releu magnetoelectric cu punct de zero.

5. Indicatorul de stare a sistemului, compus din două becuri indicînd: primul — excesul de reactiv Karl Fischer, al doilea — excesul de apă. La echivalență se stinge unul din cele două becuri și se aprinde celălalt.

6. Elementul de execuție, format din doi electromagneți. Unul deschide (eliberează) mecanismul de închidere a fluxului de titrant, iar celălalt redeschide fluxul de titrant, în cazul în care punctul de echivalență nu este stabil, adică în cazul în care nu s-a atins punctul de echivalență real, ci numai unul aparent, datorat unei concentrații mai mari de titrant în jurul electrozilor, decît în restul sistemului. Prin agitare, concentrația de titrant se omogenizează în întregul sistem și, dacă echivalența nu este atinsă, dispozitivul redeschide fluxul de titrant.

7. Elementul automatizat — proba de analizat.

8. Traductorul reacției negative, care comandă redeschiderea fluxului de titrant în cazul în care nu s-a atins punctul de echivalență real.

9. Sursa de energie electrică, stabilizată, pentru elementele 2 și 3.

10. Sursa de energie electrică — 220 V — pentru alimentarea electromagneților de acționare.

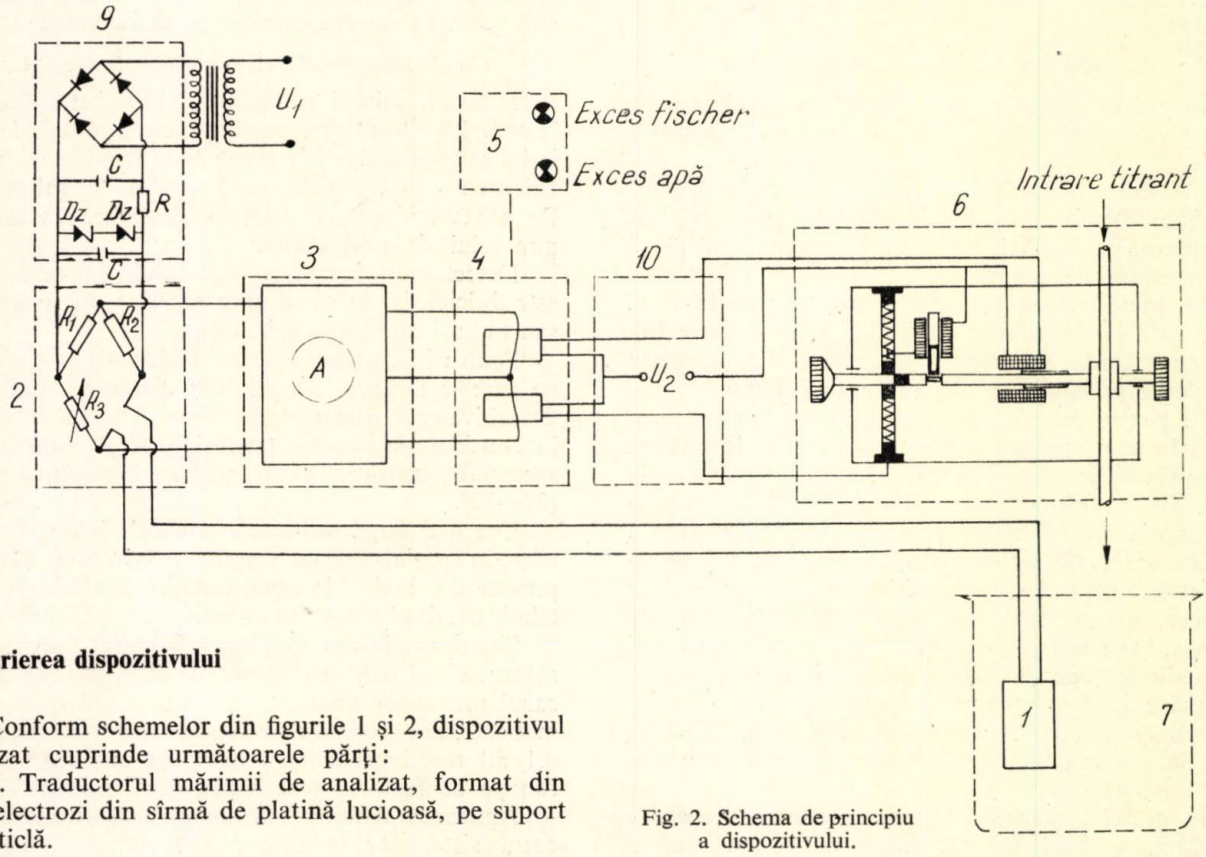


Fig. 2. Schema de principiu a dispozitivului.

Descrierea dispozitivului

Conform schemelor din figurile 1 și 2, dispozitivul realizat cuprinde următoarele părți:

1. Traductorul mărimii de analizat, format din doi electrozi din sîrmă de platină lucioasă, pe suport de sticlă.

Modul de funcționare

Electrozii de platină (elementul sensibil) sînt conectați la puntea de comparație *2*, constituind una din rezistențele ei. În prezență de iod liber în mediul de analizat, prin circuitul elementului sensibil are loc o trecere de curent, care, amplificat de amplificatorul *3*, acționează (atrage) releul de comandă *4*.

Titrînd, de exemplu, un exces de soluție Karl Fischer cu o soluție metanol-apă, cantitatea de iod liber din sistem scade, pînă la dispariția lui completă — la echivalență. În acest moment, curentul scade brusc la o valoare minimă, sesizată instantaneu de elementul de comparație. Curentul de ieșire din amplificator scade la o valoare sub limita de acționare a releului de comandă și astfel, armătura releului, eliberată de acțiunea cîmpului electromagnetic, închide circuitul de acționare a elementului de execuție, care blochează curgerea titrantului. Simultan cu eliberarea armăturii elementului de comandă se deschide circuitul electric al becului de semnalizare „exces Fischer" și se închide circuitul becului de semnalizare „exces apă" (fig. 3 *a*).

Elementul de execuție este prevăzut și cu posibilitatea reglării vitezei de curgere a titrantului.

În cazul în care punctul de echivalență sesizat de elementul de comandă nu este stabil, becul de semnalizare „exces Fischer" se aprinde din nou, stingîndu-se becul „exces apă", al doilea electromagnet din elementul de comandă redeschide circuitul titrantului, permițînd intrarea de noi picături de titrant, pînă cînd se atinge punctul de echivalență, cînd becul „exces Fischer" nu se mai aprinde.

Amplificatorul electronic este prevăzut cu stabilizator de tensiune cu diode Zener și cu compensator de temperatură cu termistori.

Figurile 3*a* și 3*b* reprezintă dispozitivul împreună cu elementul de execuție, în vedere generală, din față și, respectiv, din spate.

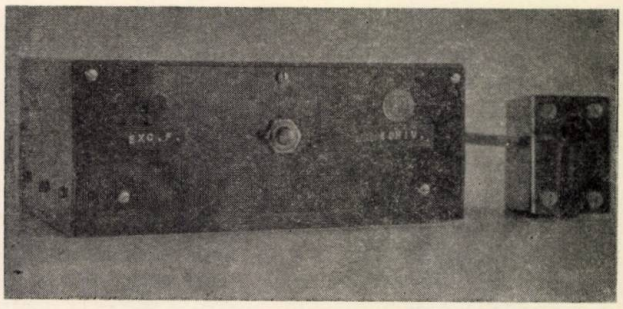


Fig. 3 *a*. Dispozitivul, împreună cu elementul de execuție, vedere din față.

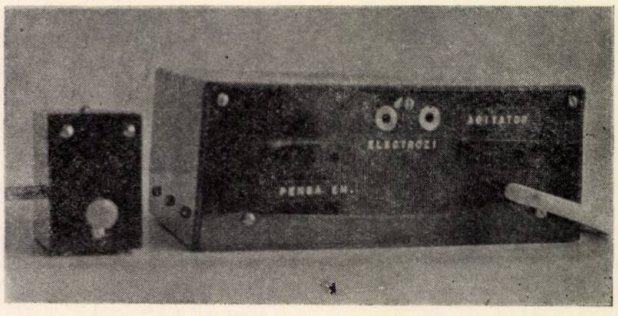


Fig. 3 *b*. Dispozitivul, împreună cu elementul de execuție, vedere din spate.

Modul de lucru și de calcul

Determinarea apei cu reactiv Karl Fischer se poate efectua fie prin titrarea directă a produsului umed cu reactiv Karl Fischer, fie prin retitrarea unui exces măsurat de soluție Karl Fischer cu metanol cu conținut cunoscut de apă. În numeroase cazuri se utilizează metoda retitrării excesului de reactiv Karl Fischer adăugat peste proba de analizat, acest mod de lucru asigurînd un viraj mai net și o precizie mai bună.

Peste proba de analizat, cîntărită, se adaugă o cantitate de reactiv Karl Fischer măsurată în exces. Se retitrează excesul de reactiv Karl Fischer cu soluție apoasă de metanol.

Calcule :

1) Corespondența Fischer-metanol.

Se titrează *a* ml reactiv Fischer cu *b* ml metanol.

2) Echivalența: reactiv Karl Fischer — apă (trebuie făcută zilnic).

Se cîntăresc cu precizie *P* grame apă.

Se adaugă *N* ml reactiv Karl Fischer, în exces; e retitrează cu *n* ml metanol apos.

Echivalența:

$$k = \frac{P}{N - n'}, \quad \text{unde } n' = n\,\frac{a}{b}.$$

Un ml reactiv Fischer corespunde la *k* grame apă. Este bine ca un ml reactiv Fischer să corespundă la circa 4 mg apă ($k \simeq 0{,}004$ g).

3) Dozarea apei într-o probă.

Fie *m* grame proba cîntărită cu mare precizie. Se adaugă N_1 ml reactiv Fischer, în exces; se retitrează cu n_1 ml metanol.

Greutatea în grame a apei conținută în probă este:

$$G = k(N_1 - n_1'),$$

în care:

$$n_1' = n_1\,\frac{a}{b},$$

iar cantitatea procentuală este:

$$\%\,H_2O = k(N_1 - n_1')\,\frac{100}{m}.$$

Durata unei determinări este de 5—6 min.

Precizie și reproductibilitate

Precizia metodei de determinare a apei cu reactivul Karl Fischer este influențată de mai mulți factori, unii depinzînd de calitatea reactivului, alții de modul de lucru, iar alții de performanțele instrumentului.

Astfel, pentru titrări uzuale, concentrația echivalentă a reactivului este de 3—6 mg apă/ml reactiv. La această concentrație, reactivul proaspăt preparat este relativ nestabil și trebuie păstrat cîteva zile în vas închis etanș, după care poate fi utilizat, determinînd zilnic o dată sau de două ori echivalentul.

La concentrații sub 0,1 mg apă/ml reactiv, cu care se lucrează la microtitrări, reactivul este practic stabil.

Trebuie să existe o corespondență între mărimea probei luată în lucru, tăria reactivului Fischer (echivalentul în apă) și conținutul în umiditate al probei. Astfel, probe cu conținut ridicat de umiditate necesită reactiv relativ concentrat și cantități mici de probă luate în lucru, iar cele cu conținut redus de umiditate necesită cantitate mai mare de probă, care să conțină o cantitate de apă suficientă, pentru a putea fi determinată cu certitudine. De asemenea, în cazul probelor cu umiditate redusă, se recomandă să se folosească reactiv mai puțin concentrat.

În tot timpul lucrului trebuie să se evite contactul soluțiilor și al probei cu umiditatea din atmosferă.

Pentru aparatură se cere, îndeosebi, stabilirea cît mai netă a punctului de echivalență, sensibilitate cît mai mare și o reproductibilitate satisfăcătoare.

În cazul aparatului prezentat, stabilirea netă a punctului de echivalență este asigurată de calitatea amplificatorului.

Sensibilitatea aparatului rezultă din datele prezentate în tabela 1.

Tabela 1

CANTITATEA DE UMIDITATE ÎN PROBA DE ANALIZAT: 1439×10^{-6} g

Nr. crt.	Cantitatea de apă/ml reactiv KF			
	cu aparatul prezentat		cu aparat din import	
	$g \times 10^{-6}$	eroarea absolută, p.p.m.	$g \times 10^{-6}$	eroarea absolută, p.p.m.
1	1 413	—26	1 392	— 47
2	1 503	+64	1 527	+ 88
3	1 523	+84	1 584	+145
4	1 512	+73	1 572	+133
5	1 424	—15	1 486	+ 47
6	1 360	—79	1 329	—110
7	1 388	—51	1 363	— 76
8	1 412	—27	1 545	+106
9	1 413	—26	1 373	— 66

Se observă că aparatul este suficient de sensibil, iar rezultatele sînt reproductibile în limita de sub 100 p.p.m. apă. Aparatura originală cu care a fost comparat are sistemul de detecție a punctului de echivalență cu ac indicator. Aceasta explică performanțele mai slabe. Determinarea vizuală a punctului de echivalență ar fi dat rezultate mult mai puțin reproductibile.

Concluzii

Dispozitivul de determinare automată a punctului de echivalență propus are la bază o schemă simplă, ușor de reprodus.

Materialele utilizate sînt accesibile, iar utilizarea semiconductorilor a permis miniaturizarea aparatului, astfel încît dimensiunile lui sînt minime ($16 \times 10 \times 8$ cm).

Sensibilitatea și reproductibilitatea rezultatelor obținute cu acest aparat sînt de ordinul celor obținute cu cele mai bune aparate de acest tip.

Datorită simplității lui, aparatul se poate manevra ușor, iar datorită dispozitivului de oprire automată a titrantului la punctul de echivalență, se poate realiza o înregistrare obiectivă, certă, a punctului de echivalență în dozarea apei prin metoda Karl Fischer.

Aparatul are o largă aplicabilitate în determinarea unor concentrații foarte mici de apă în produse sub forme diferite: soluții, geluri, suspensii etc. incolore sau colorate. Stabilirea automată a punctului final al titrării apei cu reactiv Karl Fischer constituie un mod obiectiv de obținere a rezultatelor și, ca atare, mărește precizia determinărilor, realizînd în același timp economii la fondurile destinate unor procedee analitice de largă utilizare.

Bibliografie

1. Mitchell, Jr. și Smith, D. M. Aquametry, Intersciene Publishers, Inc. New York, 1948.
2. Smith, D. M. și Bryant, W. M. D. În: Y. Am. Chem. Soc. **57**, 1935, p. 841.
3. Jahr, K. F. și Fuchs, J. În: Z. Anal. Chem. **176**, nr. 4, 1960, p. 269.
4. Pessez, M. În: Bull. Soc. Chim. France, 1968, p. 1 108.
5. Willits, C. O. În: Anal. Chem. **23**, 1951, p. 1 058.
6. Fetzerm, W. R. În Anal. Chem. **23**, 1951, p. 1 062.
7. Elvidge, D. A. și Proctor, K. A. În: Analyst, **84**, 1959, p. 461.
8. Carlstrom, A. A., Spencer, C. F. și Johnson, Y. F. În: Anal. Chem. **32**, 1960, p. 1 056.
9. Knight, H. S. și Weiss, F. T. În: Anal. Chem., **34**, 1962, p. 749.
10. Sneel, F. D. și Hilton, C. L. Encyclopedia of Industrial Chemical Analysis, Interscience Publishers, Inc. I, New York, 1966.
11. Bruckendtein, S. În: Anal. Chem. **28**, 1956, p. 1 920.
12. Forbes, J. J. În: Anal. Chem. **34**, 1962, p. 1 125.
13. Weinberg, I. și Zimmermann, J. R. În: J. Chem. Phys., **23**, 1955, p. 748.
14. Washburn, H. W., Berry, C. E. ș Hall, L. G. În: Anal. Chem. **25**, 1953, p. 130.
15. Black, C., Joris, G. G. și Taylor, H. S. În: J. Chem. Phys., **16**, 1948, p. 537.
16. Jenkins, W. A. În: Anal. Chem., **25**, 1953, p. 1 477.
17. Ilfeld, R. M. În: Anal. Chem. **23**, 1951, p. 1 086.
18. Cherry R. H. În: Anal. Chem. **20**, 1948. p. 958.
19. Brochardt, H. J. și Daniels, F. În: J. Phys. Chem. **61**, 1957, p. 917.
20. Berg, L. G. și Saibova, M. T. În: J. Inorg. Chem. U.R.S.S., **7**, 1962, p. 45.
21. Oehme, F. În: Angew. Chem. **68**, 1956, p. 457.
22. Keidel, F. A. În: Anal. Chem. **31**, 1959, p. 2 043.
23. Fischer, K. În: Angew. Chem., **48**, 1935, p. 394.
24. Bonauguri, E. și Seniga, G. În: Z. Anal. Chem., **144**, 1955, p. 161.
25. Smith, D. M., Bryant, W. M. D. și Mitchell, J. Jr. În: J. Am. Chem. Soc. **61**, 1939, p. 2 047.
26. Macdonald, A. M. G. În: Ind. Chem. **36**, 1960, p. 292.
27. Oehme, F. În: Chem. Techn. **9**, 1957, p. 340.
28. Dudley Sully, B. În Chem. Ind. **7**, 1955, p. 1 146.
29. Burkart, Ph. În: Chem. Techn., **9**, 1957, p. 581.
30. Kelley, M. T., Stelzner, R. W., Laing, W. R. și Fischer, D. I. În: Anal. Chem., **31**, 1959, p. 220.
31. Connors, Kenneth, A. și Takern, Iguki. În: Chemist. Analyst, **48**, 1959, p. 91.
32. Songinas, O. A. În: Zavod. Lab. **31**, (10), 1965, p. 1 163.
33. Keréný, I. În: Magyar Kém. Lapja, **15**, 1969, p. 329.
34. * * * În: Chimie Analytique, **42**, 1960, p. 252.
35. Hawkins, A. E. În: Analyst, **88**, 1964, 1 059, p. 432.
36. Burns, E. A., Muraca, R. F. În: Anal. Chem. **34**, 1962, p. 848.
37. Liteanu, C. „Chimie analitică" Ed. tehnică, București, 1962.
38. Kirk Othmer, În: Encyclopedia of Chemical Technology, New York, **14**, 1955, p. 923 și **7**, p. 950.
39. Houben Weyl: Methoden der Organischen Chemie, IV. Auflage, Analytischen Methoden, Stuttgart, 1953, p. 356.
40. Houben, Weyl: Physikalische Forschungs-Methoden, Stuttgart, 1955, p. 162—164 și 187—190.

R. Nuţiu şi A. Bökényi

O NOUĂ METODĂ DE ANALIZĂ A ACIDULUI TIOGLICOLIC, DITIODIGLICOLIC ŞI A ACESTORA ÎN AMESTEC

Cele mai numeroase preparate pentru ondulaţia permanent la rece a părului au la bază unele săruri ale acidului tioglicolic. Sintezele industriale de preparare [1] lasă să se întrevadă existenţa în acidul tioglicolic a unor cantităţi însemnate de acid ditiodiglicolic care, aşa cum s-a arătat într-o lucrare anterioară [2], se descompun pînă la hidrogen sulfurat şi acid oxalic, substanţe toxice, care pot produce intoxicaţii în timpul operaţiilor de ondulaţie a părului.

Totodată s-a dovedit că prezenţa a peste 1% acid ditiodiglicolic în preparatele pentru ondulaţia permanent la rece reduc durabilitatea ondulaţiilor.

Ca urmare, calitatea preparatelor pentru ondulaţia permanent la rece a părului se poate evidenţia prin dozarea acidului ditiodiglicolic, precum şi a acidului oxalic atît din acidul tioglicolic brut, cît şi din preparatele ca atare.

În literatura de specialitate, pentru dozarea acidului tioglicolic sînt citate următoarele metode: dozarea cu iod în mediu acid [3]:

$$2HOOC{-}CH_2{-}SH + J_2 = (HOOC{-}CH_2{-}S{-})_2 + 2HJ \quad (1)$$

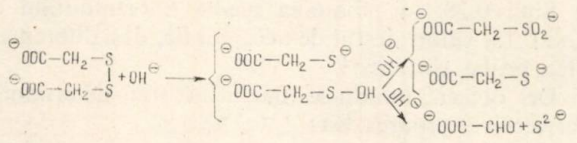
dozarea volumetrică cu ionul cupric [4], conform reacţiei:

$$2Cu^{2\oplus} + 4HOOC{-}CH_2{-}SH \rightarrow 2HOOC{-}CH_2{-}SCu + (HOOC{-}CH_2{-}S{-})_2 + 4H^{\oplus}, \quad (2)$$

precum şi dozarea volumetrică cu ajutorul acidului *o*-hidroximercurbenzoic [5]:

$$^{\ominus}OOC{-}C_6H_4{-}Hg{-}OH + {}^{\ominus}S{-}CH_2{-}COO^{\ominus} \rightarrow {}^{\ominus}OOC{-}C_6H_4{-}Hg{-}S{-}CH_2{-}COO^{\ominus} + OH^{\ominus}. \quad (3)$$

Pentru dozarea acidului ditiodiglicolic, în literatură s-a găsit citată doar o singură metodă care se bazează pe reacţiile cu alcaliile [6]:



Acidul tioglicolic şi ionul de sulfură rezultat se pot titra cu acidul *o*-hidroximercurbenzoic.

Această metodă a fost adoptată şi pentru dozarea acidului ditiodiglicolic alături de acidul tioglicolic [7].

Metoda de dozare a acidului ditiodiglicolic alături de acidul tioglicolic menţionată ca şi cea descrisă într-o lucrare anterioară [2] sînt greoaie şi de aceea preocuparea autorilor a constat în a găsi o metodă de dozare a acestor acizi în amestec mai rapidă şi mai accesibilă.

Bazaţi pe faptul că acidul tioglicolic ca şi acidul ditiodiglicolic se pot doza cu o soluţie de bromat-bromură, în prezenţa metiloranjului, în limita unor erori acceptabile, aşa cum se poate vedea din tabelele 1 şi 2, s-a urmărit realizarea unei metode de dozare a amestecului de acid tioglicolic şi ditiodiglicolic pe următorul principiu:

Pe o probă se dozează acidul tioglicolic cu iod după ecuaţia (1), iar pe o altă probă se dozează atît acidul tioglicolic, cît şi acidul ditiodiglicolic cu soluţia de bromat-bromură, în prezenţa metiloranjului, conform reacţiilor:

$$HOOC{-}CH_2{-}SH + KBrO_3 + 5KBr + 6HCl = HOOC{-}CH_2{-}SO_2Br + 6KCl + 5HBr + H_2O \quad (5)$$

$$3\begin{matrix} HOOC{-}CH_2{-}S \\ | \\ HOOC{-}CH_2{-}S \end{matrix} + 5KBrO_3 + 25KBr + 30HCl = 6HOOC{-}CH_2{-}SO_2Br + 24HBr + 30KCl + 3H_2O \quad (6)$$

Metiloranjul s-a dovedit un indicator redox potrivit pentru aceste reacţii (la concentraţii mari de ioni de hidrogen), deoarece viteza de reacţie cu cei doi acizi este mai mare decît a acestui indicator cu bromul.

O analiză mai completă a acidului tioglicolic brut şi a preparatelor pentru ondulaţia părului, conform celor arătate, presupune şi dozarea acidului oxalic.

Acidul oxalic se poate doza pînă la cantităţi de 3—5 mg într-o probă de 0,12—0,15 g produs la un volum de 18—20 ml, prin precipitarea la cald cu o soluţie de clorură de calciu, ca oxalat, şi titrarea acestuia după dizolvarea în acid sulfuric cu permanganat. Folosirea acestui mod de lucru este posibilă datorită faptului că tioglicolatul de calciu este solubil în prezenţa sărurilor de amoniu.

Modul de lucru

Reactivii necesari. Soluţii de: $KBrO_3$ — KBrN/5, iod N/10 şi N/20, $Na_2S_2O_3$ N/10 şi N/20, $KMnO_4$ N/50, NaOH N/20, fenolftaleină 1%, metiloranj 0,1%, HCl 5% şi 10%, $CaCl_2$ 1% şi 0,01%, NH_3 (1:1) şi H_2SO_4 5%. Acidul tioglicolic folosit a fost de puritate absolută, livrat de firma „Riedel — de Haën A.G.", proaspăt distilat (punctul de fierbere 115—116°C/20 mm). Acidul ditiodiglicolic a fost preparat după metoda descrisă de Stoner şi Gregg [8]. Produsul a corespuns analizei elementare de carbon şi hidrogen, iar la dozarea cu o soluţie

de hidroxid de sodiu a corespuns unui procentaj de 99,2%.

Dozarea acidului tioglicolic și respectiv a acidului ditiodiglicolic

Într-un balon Erlenmayer de 300 ml se introduce o cantitate de circa 0,1 g acid tioglicolic sau acid ditiodiglicolic și se diluează cu apă pînă la 20 ml. Soluția se acidulează cu 7 ml acid clorhidric 10%, se adaugă 1—2 picături soluție de metiloranj 0,1% și se titrează cu o soluție de bromat-bromură N/5, sub o agitare puternică, pînă la decolorarea soluției.

Dozarea acidului ditiodiglicolic în amestec cu acidul tioglicolic

În două probe separate se iau aceleași cantități de substanțe (0,1—0,12 g). Într-o probă se dozează acidul tioglicolic cu iod N/10, în prezența a 7 ml HCl 5%, cu retitrarea iodului luat în exces după metoda cunoscută [2, 3]. În proba a doua, după tratare cu 10 ml. HCl 10% și adăugarea a 1—2 picături metiloranj, se titrează amestecul de acid tioglicolic și ditiodiglicolic cu o soluție de bromat-bromură N/5 pînă la decolorarea soluției. Se recomandă spre sfîrșitul titrării o agitare energică.

Pentru dozarea acestor acizi din preparatele pentru ondulația permanentă a părului, se va ține cont că acestea sînt soluții amoniacale cu un conținut de aproximativ 7% acid tioglicolic și sub 1% acid ditiodiglicolic. Dozarea acestora se va putea face după ce fumul de clorură de amoniu format la neutralizarea cu acidul clorhidric, se îndepărtează.

Calcul:

1 ml iod N/10 = 0,009212 g acid tioglicolic
1 ml $KBrO_3$ N/5 = 0,003644 g acid ditiodiglicolic
1 ml $KBrO_3$ N/5 = 0,003071 g acid tioglicolic

$$V - 3V_1 = V_2,$$

unde:

V reprezintă volumul total de soluție de bromat N/5 folosit la titrarea celor doi acizi din amestec;
V_1 — ml iod N/10 consumați la titrarea acidului tioglicolic;
V_2 — ml $KBrO_3$ N/5 consumați de acidul ditiodiglicolic.

Dozarea acidului oxalic

În vederea dozării acidului oxalic, se ia o cantitate în jur de 0,15 g acid tioglicolic sau o cantitate de preparat pentru ondulație, corespunzătoare acesteia, și după diluare cu apă la un volum de 18—20 ml se tratează la cald cu o soluție de clorură de calciu 1% și se adaugă amoniac în picături pînă la păstrarea mirosului. Soluția cu precipitat se maturează pe baia de apă circa patru ore, se răcește și se filtrează printr-un filtru cantitativ. După spălare cu o soluție 0,01% de clorură de calciu și apoi cu puțină apă, precipitatul se dizolvă prin spargerea filtrului în acid sulfuric 5%.

În soluția colectată se dozează ionul oxalat cu o soluție de $KMnO_4$ N/50.

Calcul:

1 ml $KMnO_4$N/50 = 0,9 mg acid oxalic

Rezultate experimentale

În tabela 1 sînt date rezultatele experimentale obținute la dozarea acidului tioglicolic, iar în tabela 2 pentru acidul ditiodiglicolic, cu soluția de $KBrO_3$N/5.

Tabela 1

REZULTATELE OBȚINUTE LA DOZAREA ACIDULUI TIOGLICOLIC CU SOLUȚIA DE BROMAT-BROMURĂ N/5.

Acid tioglicolic		Eroare relativă, %
luat în lucru, mg	rezultat la dozarea cu $KBrO_3$ n/5, mg	
117,40	117,58	+0,15
93,92	94,07	+0,16
70,44	70,53	+0,13
46,96	47,05	+0,19
23,48	23,52	+0,18
11,74	11,76	+0,17

Tabela 2

REZULTATELE OBȚINUTE LA DOZAREA ACIDULUI DITIODIGLICOLIC CU SOLUȚIA DE BROMAT-BROMURĂ N/5.

Acid ditiodiglicolic		Eroare relativă, %
luat în lucru, mg	rezultat, mg	
	86,30	—0,53
	87,02	+0,30
86,76	86,66	—0,11
	86,40	—0,41
	87,16	+0,46
43,38	43,46	+0,18
21,69	21,74	+0,23
10,84	10,87	+0,32
5,422	5,437	+0,27

Eroarea de determinare a acidului tioglicolic (± 0,2%) este destul de mică, însă cea pentru dozarea acidului ditiodiglicolic este ceva mai mare (± 0,4—0,5%). Din rezultatele experimentale (pentru prima cantitate s-au dat cinci rezultate individuale obținute), s-a calculat abaterea medie a măsurării individuale ca fiind 0,28, iar abaterea medie a rezultatului ca fiind 0,13, valori destul de acceptabile, deși diferențele între probe sînt mari.

De obicei, luîndu-se media a trei determinări consecutive, eroarea este ± 0,2%.

Avînd în vedere aceste rezultate, s-a considerat potrivită folosirea soluției de bromat la dozarea amestecului de acid tioglicolic și ditiodiglicolic. În tabela 3 sînt date rezultatele experimentale obținute la dozarea acestui amestec de acizi pe principiul arătat. Dozarea acidului tioglicolic cu iod, cînd acesta se află în amestec cu acidul ditiodiglicolic, se realizează ușor cu o eroare de ± 0,15%, iar a acidului ditiodiglicolic cu o eroare sub + 0,3%.

Tabela 3

REZULTATELE OBȚINUTE LA DOZAREA AMESTECULUI DE ACID TIOGLICOLIC ȘI DITIODIGLICOLIC CU SOLUȚIA DE BROMAT-BROMURA N/5.

Luat în lucru		Rezultat prin dozare			
acid tioglicolic, mg	acid ditiodiglicolic, mg,	acid tioglicolic, mg	eroare relativă, %	acid ditiodiglicolic, mg	eroare relativă, %
93,060	43,380	93,160	+0,11	43,480	+0,23
93,060	34,704	93,180	+0,13	34,801	+0,28
93,060	26,028	93,980	+0,086	26,078	+0,19
93,060	17,352	93,150	+0,09	17,495	+0,305
93,060	8,676	92,970	—0,097	8,707	+0,30
93,060	4,338	93,160	+0,11	4,352	+0,32
46,530	43,380	46,585	+0,11	43,480	+0,23
46,530	34,704	46,590	+0,13	34,764	+0,17
46,530	26,028	46,580	+0,11	26,072	+0,16
46,530	17,352	46,575	+0,097	17,402	+0,29
46,530	8,675	46,470	—0,129	8,703	+0,31
46,530	4,338	46,580	+0,11	4,351	+0,32

În prezența acidului tioglicolic, acidul ditiodiglicolic se dozează cu o diferență între probe care nu mai comportă discuție.

Dozarea acizilor liberi cu soluția de bromat este o dozare volumetrică acceptabilă, însă aceasta se consideră că nu are prioritate față de dozarea cu iod, în cazul acidului tioglicolic, deoarece soluția de bromat afectează acidul ditiodiglicolic care se află, de obicei, în soluție, datorită oxidării grupării tio la ditio cu oxigenul din aer. Dozarea cu bromat a acidului ditiodiglicolic apare ca o primă metodă care se pretează întrutotul dozării acestui acid, chiar dacă erorile de determinare mai sînt discutabile.

Dozarea în amestec a celor doi acizi se consideră că a fost rezolvată foarte bine prin metoda expusă. Erorile mai mici la dozarea acizilor în amestec se explică prin stabilizarea unui acid de către celălalt.

Dozarea acizilor în amestec, după metoda expusă, are și avantajul unei rapidități; dozarea celor două probe cu soluția de iod și bromat nu depășește 10 min. Ca urmare, metoda satisface și la controlul fazelor intermediare de la fabricarea acidului tioglicolic, în special, la controlul reducerii cantitative a acidului ditiodiglicolic [1].

În cazul acidului tioglicolic brut care urmează a fi folosit în sinteza diferitelor preparate, precum și în scopuri analitice se poate realiza o analiză completă astfel:

Pe o probă se dozează aciditatea totală cu o soluție de hidroxid de sodiu, iar după acidularea soluției cu acid clorhidric se dozează acidul tioglicolic cu o soluție de iod. Pe o altă probă se dozează cu o soluție de bromat-bromură suma acidului tioglicolic și ditiodiglicolic conform reacțiilor (5) și (6), iar pe o a treia probă se dozează acidul oxalic prin precipitare ca oxalat. Prin diferențe se pot trage concluzii cu privire la conținutul în alți acizi, de exemplu, acidul acetic, care, de obicei, apar ca produse secundare în sinteză.

În tabela 4 se dau rezultatele experimentale obținute la dozarea unui amestec de acid tioglicolic și ditiodiglicolic, prin dozarea acidității totale cu hidroxid de sodiu N/20 în prezența fenolftaleinei și a acidului tioglicolic cu o soluție de iod N/20, ceea ce confirmă posibilitatea dozării arătate.

Tabela 4

REZULTATELE OBȚINUTE LA DOZAREA AMESTECULUI DE ACID TIOGLICOLIC ȘI DITIODIGLICOLIC CU HIDROXID DE SODIU N/20.

Luat în lucru		Rezultat prin dozare			
acid tioglicolic, mg	acid ditiodiglicolic, mg	acid tioglicolic, mg	eroare relativă, %	acid ditiodiglicolic, mg	eroare relativă, %
49,70	37,40	49,82	+0,24	37,25	—0,40
49,70	14,96	49,59	—0,22	15,11	+0,33
49,70	9,72	49,59	—0,22	9,75	+0,30
49,70	7,48	49,60	—0,2	7,495	+0,40
49,70	3,74	49,59	—0,22	3,74	0,00

Concluzii

Folosirea soluției de bromat-bromură la dozarea acidului tioglicolic și ditiodiglicolic, singuri sau în amestec, asigură o dozare comodă și rapidă, în limita unor erori experimentale acceptabile. Metoda de dozare se poate aplica atît la acidul tioglicolic brut, cît și la preparatele pentru ondulația permanentă.

Bibliografie

1. Gavern, T., Valker, În: Seifen, Öle, Fette, Wachse, **88**, 1962, p. 402.
2. Nuțiu, R. În: Rev. Chim., **15**, 1964, p. 114.
3. Nogare, D. S. Organic Analysis, **J.** Mitchell et al. **1**, Interscience, New York, 1953, p. 343.
4. Seseela, B. Sant, R. Bharat Sant. În: Anal. Chem., **31**, 1959, p. 1879.
5. Veibel, S. și Wronski, M. În: Acta Chem. Scand., **20**, 1966, p. 849.
6. Wronski, M. În: Analyst, **88**, 1963, p. 562.
7. Wronski, M. În: Chem. Anal., **10**, 1965, p. 687.
8. George, G. și Gregg. În: Am. Chem. Soc., **63**, 1941, p. 987.

Am reținut

pentru dumneavoastră...

Costurile comparate ale investițiilor din industria chimică din principalele țări capitaliste au constituit obiectul unor studii efectuate de societățile de engineering din S.U.A., datorită faptului că o mare parte din activitatea acestora se desfășoară în străinătate. După date recente, rezultă că din volumul activității totale ale primelor zece mari firme de engineering din S.U.A., circa 50% se realizează în alte țări, iar în deceniul care urmează se întrevede o creștere a acestei activități în străinătate, ca urmare a creșterii continue a exportului de capital.

Pe ansamblul instalațiilor din industria chimică și pe cele trei mari grupe componente, și anume materiale (în care se includ și utilajele, conductele, armăturile, aparatele de măsură și control, materialele de construcții etc.), manopera de montaj și activitatea de proiectare și asistență tehnică, considerînd nivelul costurilor din S.U.A. ca unitate, nivelul prețurilor în alte țări capitaliste din Europa și Japonia este redat în tabela 1.

Din examinarea acestei tabele rezultă că, în valori comparate, costul instalațiilor pentru industria chimică prezintă printre țările capitaliste puternic industrializate valori maxime în S.U.A. și valori minime în Japonia, Italia și R. F. a Germaniei, în celelalte țări vest-europene nivelul prețurilor situîndu-se sub cel din S.U.A.

În afara unor condiții specifice locale privind prețul materialelor de construcție, al metalelor și al manoperei, diferențele de costuri ale instalațiilor din S.U.A. și restul țărilor capitaliste sînt determinate și de o serie de alți factori obiectivi. Unul dintre aceștia, considerat a avea o pondere importantă, îl constituie diferențele dintre normele europene de construcție a utilajelor și, în special, a recipientelor sub presiune și codurile corespunzătoare din S.U.A., acestea din urmă impunînd prescripții ce atrag un spor de greutate pentru aceleași utilaje. Anul trecut, codurile din S.U.A. au fost reanalizate pentru reducerea greutății recipientelor sub presiune, în vederea aducerii acestora în condiții de competitivitate cu acelea realizate în țările vest-europene.

Pe de altă parte, însă, nu trebuie trecute cu vederea condițiile igieno-sanitare impuse în țările din vestul Europei cu privire la gazele reziduale și la apele reziduale, care sînt mai severe decît cele din S.U.A. Într-unele cazuri, astfel de măsuri impuse în țările din vestul Europei pot duce la scumpirea instalației cu pînă la 10% din costul acesteia. În acest sens în literatura de specialitate se citează exemplul unei firme de engineering din S.U.A. care a construit o rafinărie pe malul Rinului și căreia i s-a impus ca apele reziduale eliminate să fie mai curate decît apa din Rin preluată de rafinărie pentru completarea pierderilor din circuitul de răcire.

De asemenea, este de menționat faptul că, în țările din vestul Europei combustibilul fiind mai scump decît în S.U.A., recuperarea căldurilor reziduale prezintă în aceste țări o importanță economică mai mare, cu instalații aferente de recuperare a căldurii reziduale mai costisitoare.

O analiză mai amănunțită în ceea ce privește costurile utilajelor și ale celorlalte materiale pe tipuri și categorii, considerînd nivelul prețului din S.U.A. egal cu unitatea, este redată în tabela 2.

Din examinarea acestei tabele rezultă că, în ceea ce privește utilajele, prețul acestora diferă pe tipuri de la o țară la alta și că, în unele cazuri, deși pe ansamblu, nivelul cel mai ridicat de prețuri este în S.U.A., în cîteva țări europene nivelul de prețuri este mai ridicat decît în S.U.A.

Astfel, în cazul cuptoarelor, nivelul cel mai ridicat de prețuri este în S.U.A., Franța și Italia, iar cel mai coborît în Japonia, R. F. a Germaniei, Belgia și Olanda, în timp ce în cazul reci-

Tabela 1

Țări	S.U.A.	Anglia	Olanda	Belgia	R. F. a Germaniei	Franța	Italia	Japonia
Costul mediu al instalației	1,00	0,91	0,92	0,94	0,88	0,91	0,86	0,83
Costul materialelor	1,00	0,96	0,97	0,96	0,91	0,92	0,89	0,91
Costul manoperei	1,00	0,95	0,95	0,95	0,90	0,90	0,85	0,80
Costul proiectării și asistenței tehnice	1,00	0,75	0,80	0,90	0,80	0,90	0,80	0,70

Tabela 2

Țări	S.U.A.	Anglia	Olanda	Belgia	R. F. a Germaniei	Franța	Italia	Japonia
Costul mediu din care:	1,00	0,96	0,97	0,96	0,91	0,92	0,89	0,91
Cuptoare	1,00	0,95	0,90	0,90	0,90	1,00	1,00	0,90
Recipiente	1,00	1,00	1,10	1,00	0,98	0,95	0,85	0,80
Schimbătoare de căldură	1,00	1,10	1,00	1,00	0,90	1,10	0,85	1,15
Pompe	1,00	0,90	0,90	0,85	0,85	0,82	0,80	0,80
Compresoare	1,00	0,85	0,85	0,85	0,75	0,80	0,80	1,00
Conducte	1,00	0,91	1,00	0,95	0,91	0,88	0,87	0,90
Construcții metalice	1,00	0,90	0,95	0,95	0,90	0,90	0,85	0,85
Aparate de măsură și control	1,00	1,05	1,05	1,05	1,10	1,05	1,00	1,00
Izolații	1,00	0,95	1,00	1,00	0,90	0,90	0,90	0,95
Echipament electric	1,00	0,95	0,95	0,93	0,93	0,90	0,88	0,85

pientelor, nivelul cel mai ridicat de prețuri, deși nu este reprezentativ în ceea ce privește volumul producției, se află în Olanda, urmată de S.U.A., Anglia și Belgia, în timp ce nivelul cel mai coborît de prețuri este în Japonia și Italia.

Deși Japonia pe ansamblul instalațiilor realizează utilaje mai ieftine decît multe țări vest-europene și decît S.U.A., costul schimbătoarelor de căldură este mai ridicat cu 15% decît în S.U.A., cele mai ieftine schimbătoare de căldură realizîndu-se în Italia și în R. F. a Germaniei, iar dintre țările vest-europene, cele mai scumpe schimbătoare de căldură se realizează în Franța și în Anglia.

Spre deosebire de acestea, cele mai ieftine pompe se realizează în Japonia, Italia și Franța și cele mai scumpe în S.U.A., iar din țările vest-europene, în Anglia și Olanda.

În ceea ce privește compresoarele, R. F. a Germaniei le realizează la prețul cel mai redus, iar Japonia și S.U.A. la prețul cel mai ridicat. Franța și Italia realizează compresoare la un preț ceva mai mare decît R. F. a Germaniei (cu circa 5%), dar Anglia, Belgia și Olanda la un preț mai mic. Conductele și armăturile cele mai ieftine se realizează în Italia, urmată de Franța și Japonia, iar cele mai scumpe se realizează în S.U.A. și Olanda.

În ceea ce privește construcțiile metalice, Japonia și Italia le realizează în condițiile cele mai avantajoase, în timp ce S.U.A., urmată de Belgia și Olanda, le realizează la prețul cel mai ridicat. Aparatura de măsură și control se realizează la prețul cel mai avantajos în Japonia, Italia și S.U.A. și la prețul cel mai ridicat în R. F. a Germaniei, urmată de Anglia, Belgia, Olanda și Franța. Echipamentul electric este realizat la prețul cel mai mic în Japonia, urmată de Italia și Franța, prețul cel mai ridicat fiind atins în S.U.A.

În general, trebuie remarcat că diferențele de prețuri pentru fiecare dintre tipurile de utilaje și echipamente descrise variază de la o țară la alta în limite diferite, în funcție de tipul echipamentului. Astfel, în cadrul țărilor menționate, limitele între care variază prețul cuptoarelor este de 10%; cel al recipientelor sub presiune de 30%, cel al schimbătoarelor de căldură de 30%, cel al pompelor de 20%, cel al compresoarelor de 25%, cel al conductelor și armăturilor de 13%, cel al construcțiilor metalice de 15%, cel al aparatelor de măsură și control de 10%, iar cel al echipamentului electric de 15%.

Costul utilajelor variază, în general, în funcție de mărimea acestora după o ecuație exponențială. Pe baza datelor recent publicate în literatură, în afara mărimii caracteristice, costul utilajelor variază și în funcție de materialul de execuție, ecuațiile exponențiale fiind, în general, date pentru oțel carbon, iar valorile obținute fiind apoi înmulțite cu un factor de material care în S.U.A. este următorul:

În cazul recipientelor sub presiune factorul de material în cazul oțelului inoxidabil este 3,67, în cazul monelului 6,34, iar în cazul titanului 7,89. Dacă recipientele sub presiune sînt confecționate din oțel carbon placat cu materiale speciale, factorul de material este de numai 2,25 în cazul placării cu oțel inoxidabil, 3,69 în cazul placării cu monel și de 4,23 în cazul placării cu titan. În cazul echipamentelor interioare de coloane, factorul de material este de 2,7 pentru oțel inoxidabil și de 9,9 pentru monel.

În cazul pompelor centrifuge, luîndu-se ca bază fonta cu factor de material 1, pentru bronz factorul de material este 1,28, pentru oțel turnat 1,32, pentru oțel inoxidabil 1,93, pentru monel 3,23, pentru nichel 3,48 și pentru titan 8,98.

În cazul schimbătoarelor de căldură cu fascicul tubular, ecuațiile de costuri indică prețul acestora în funcție de suprafața de transfer și de tipul constructiv. Luîndu-se ca unitate prețul schimbătoarelor cu cap flotant, prețul schimbătoarelor de căldură cu fascicul în U are ca factor de tip constructiv 0,85, iar cel al schimbătoarelor de căldură cu cap fix, 0,80.

În ceea ce privește influența factorului de material, considerînd materialele de execuție în ordinea manta-fascicul tubular, aceasta este următoarea, luînd ca unitate oțel carbon-oțel carbon:

— oțel carbon — alamă factor de material 1,05—1,52, în funcție de suprafața de transfer, valorile maxime corespunzînd suprafețelor maxime;

— oțel carbon — oțel inoxidabil, factor de material 1,54—3,52, în funcție de suprafața de transfer, în condiții similare ca la punctul anterior;

— oțel inoxidabil — oțel inoxidabil, factor de material 2,50—4,50, în funcție de suprafața de transfer ca și în cazurile anterioare;

— oțel carbon — monel, factor de material 2—3,75, în funcție de suprafața de transfer;

— monel — monel, factor de material 3,20 — 4,95, în funcție de suprafața de transfer;

— oțel carbon — titan, factor de material 4,10—11,10, în funcție de suprafața de transfer;

— titan — titan, factor de material 10,28—16,60, în funcție de suprafața de transfer.

Se menționează faptul că factorul de material cu valoare minimă se aplică la schimbătoarele de căldură cu o suprafață de transfer de sub 10 m², iar cel cu valoare maximă pentru schimbătoarele de căldură cu o suprafață de transfer de pînă la 450 m².

Pentru răcitoarele cu aer, factorul de material, considerînd oțelul carbon unitatea, este 1,5 pentru aluminiu, 2,85 pentru oțel inoxidabil și 3,20 pentru monel.

Pentru rezervoarele de depozitare la presiune hidrostatică, factorul de material, luînd oțelul carbon drept unitate, este: 1,48 pentru oțel cauciucat, 1,55 pentru oțel plumbuit și 3,20 pentru oțel inoxidabil.

Pentru rezervoarele sferice sub presiune, executate din oțel carbon, considerînd factorul de presiune egal cu unitatea, la presiunea de 2,1 kgf/cm², factorul de presiune este de 1,25 la 7 kgf/cm² și de 1,59 la 14 kgf/cm².

Industria de îngrășăminte azotoase a țărilor socialiste a cunoscut în acest deceniu o dezvoltare spectaculoasă. Numai în perioada 1960—1967 producția de îngrășăminte azotoase a țărilor socialiste din Europa a crescut de la 1 732 700 la 5 472 000 t azot, din această cantitate circa 69% fiind realizată în U.R.S.S. Al doilea mare producător de îngrășăminte azotoase este R. P. Polonă, care în anul 1967 a produs 593 600 t, țara noastră situîndu-se pe locul al treilea, în acel an. Pe locul al patrulea s-a situat R. P. Bulgaria cu 353 900 t azot, pe locul cinci R. D. Germană, cu 336 000 t azot, pe locul al șaselea R. P. Ungară cu 187 500 t azot, iar pe locul al șaptelea R. S. F. Iugoslavia cu 113 000 t azot.

Dacă se ia ca unitate volumul producției de îngrășăminte azotoase din anul 1960 la fiecare din țările lagărului socialist, volumul producției din anul 1967 a fost următorul:

R. S. România	19,6 ori
U.R.S.S.	3,94 ori
R. P. Bulgaria	4,2 ori
R. S. Cehoslovacă	1,86 ori
R. P. Ungară	3,3 ori
R. D. Germană	1,01 ori
R. P. Polonă	2,2 ori
R. S. F. Iugoslavia	28,3 ori

Este de remarcat faptul că dezvoltarea producției de îngrășăminte cu azot din țările socialiste a fost determinată în principal de necesitatea acoperirii nevoilor proprii ale agriculturii acestor țări, și nu în vederea unui export masiv, așa cum s-a întîmplat într-o serie de țări capitaliste din vestul Europei, din Golful Arabiei și în Japonia.

În R. P. Bulgaria, industria îngrășămintelor cu azot s-a dezvoltat pe baza zăcămintelor de gaze naturale de la Kiren și a zăcămintelor de țiței de la Tulenovo și Dolini Dubnik. În perspectivă, R. P. Bulgaria va fi alimentată cu gaze naturale din Ucraina, printr-o conductă ce va fi pusă în funcțiune în anul 1972, care va distribui gazele la Varna, Burgas, Plowdiv și Sofia. Producția de îngrășăminte azotoase a R. P. Bulgariei profilată inițial în principal pe azotat de amoniu, se dezvoltă în prezent pe linia producției de uree. La nivelul anului 1967, din cele 353 900 t azot, azotatul de amoniu a reprezentat 213 300 t, ureea 89 000 t azot, sulfatul de amoniu 3 000 t azot, azotatul de sodiu 2 300 t azot, iar apele amoniacale 6 300 t.

În R. P. Bulgaria, exportul de îngrășăminte azotoase a început încă din anul 1950, o dată cu dezvoltarea industriei de azot. La nivelul anului 1960, volumul total al exportului de îngrășăminte azotoase a atins 8 900 t N, din care azotatul de amoniu reprezintă 8 100 t, iar la nivelul anului 1967 volumul exportului a atins 43 000 t, din care 13 600 t N reprezenta azotatul de amoniu, 700 t N azotatul de sodiu și 28 700 t N ureea. În ceea ce privește exportul de azotat de amoniu, principalii consumatori au fost R. S. Cehoslovacă, R. P. Ungară și R. S. F. Iugoslavia. În anul 1968, s-au exportat cantități importante de azotat de amoniu în Grecia și în Cuba. În ceea ce privește exportul de uree, care, fiind un produs mai concentrat în azot, a devenit din ce în ce mai solicitat pe piața mondială a îngrășămintelor

cu azot, aceasta este în continuă creştere, principalii cumpărători fiind Marocul, Iugoslavia, R.A.U., Sudanul, Pakistanul şi R. D. Vietnam.

Prin punerea în funcţiune în anul 1968 a complexului de azot de la Vraţa, care dispune de o capacitate de producţie de 1 200 t/zi amoniac pe bază de gaze naturale şi de o capacitate de 1 800 t/zi uree, profilul exportului de îngrăşăminte azotoase al R. P. Bulgariei s-a modificat substanţial, R. P. Bulgaria devenind un concurent competitiv pe piaţa mondială, unde exportul de uree aparţinea în trecut ţărilor capitaliste. Încă din anul 1968, R. P. Bulgaria a exportat cantităţi importante de uree în R.A.U., India, Turcia şi în alte ţări.

După anul 1970, în care se prevede punerea în funcţiune a unui nou complex ce se construieşte la Varna cu concursul firmelor Humphrey and Glasgow, Evence Coppée şi Gexa şi ale cărei investiţii sînt estimate la 144 mil. dolari, producţia de îngrăşăminte complexe va constitui un nou sortiment exportabil de îngrăşăminte. Noul complex va dispune de o instalaţie de amoniac de 630 t/zi, o instalaţie de sulfat de amoniu de 850 t/zi şi o instalaţie de îngrăşăminte complexe de 2 500 t/zi.

Prin realizarea de nitrofosfaţi care vor acoperi nu numai necesarul intern, ci şi necesarul de îngrăşăminte complexe al altor ţări, ca R. P. Ungară, R. P. Polonă şi Iugoslavia. Tendinţa de dezvoltare a producţiei de îngrăşăminte pe linia îngrăşămintelor complexe se remarcă şi în alte ţări socialiste, cum sînt Uniunea Sovietică şi ţara noastră.

În R. P. Polonă, efortul depus pentru dezvoltarea producţiei de îngrăşăminte azotoase a fost, de asemenea, substanţial, această ţară ocupînd locul al doilea în anul 1967 printre ţările socialiste din Europa, în ceea ce priveşte volumul producţiei. Cele mai vechi instalaţii pentru fabricarea amoniacului sînt la Chorzow, care produce şi în prezent azotat de amoniu şi cianamidă de calciu. Complexul chimic de la Tarnow, care dispune în prezent de o capacitate de producţie de 275 000 t/an N, produce azotat de amoniu, uree, azotat de calciu şi cianamidă de calciu, iar ca subprodus de la fabricarea caprolactamei, sulfat de amoniu. Cea de-a treia uzină de îngrăşăminte azotoase este amplasată la Kedzierzyn şi dispune de o capacitate de producţie de 300 000 t/an amoniac ce este transformat în azotat de amoniu şi uree. În prezent la acest combinat, se face trecerea de la cărbuni la gaze naturale, operaţia urmînd a fi terminată pînă în anul viitor. Alte instalaţii de amoniac sînt amplasate la Oswiecin şi Knurow, iar producţia de sulfat de amoniu rezultat ca subprodus mai este realizată şi în instalaţiile de la Nova Huta, Czestochowa şi Laziska. Trecerea industriei de azot de la combustibili solizi la gaze naturale sau la produse petroliere se datoreşte în mare măsură realizării conductelor de alimentare cu ţiţei şi gaze naturale din Uniunea Sovietică. Ca urmare a aprovizionării industriei azotului cu hidrocarburi gazoase sau lichide, începînd din anul 1960, toate instalaţiile noi s-au axat pe aceste materii prime. În acest sens trebuie menţionat complexul uriaş construit la Pulawy, unde în prima etapă, intrată în funcţiune în anul 1966–1967, s-au construit o linie de amoniac de 900 t/zi şi o linie de uree de 1 500 t/zi. În anul 1968, pe acelaşi amplasament s-au pus în funcţiune încă o linie de amoniac de 600 t/zi şi o linie de uree de 1 000 t/zi, precum şi trei linii de azotat de amoniu cu o capacitate de producţie totală de 3 345 t/zi. Pentru alimentarea acestora, tot în anul 1968 s-au mai pus în funcţiune instalaţii de acid azotic, cu o capacitate de producţie de 2 700 t/zi, situaţie în care Combinatul de la Pulawy a devenit cea mai mare uzină din lume producătoare de azotat de amoniu. Producţia totală de îngrăşăminte azotoase din R. P. Polonă a crescut de la 270 300 t în anul 1960 la 593 600 t în anul 1967. Printre acestea, locul întîi îl ocupă azotatul de amoniu şi de calciu cu 184 600 t N, urmată de uree cu 170 800 t N şi de azotat de amoniu cu 131 000 t N. Volumul producţiei de sulfat de amoniu în anul 1967 a fost de 54 200 t N, cel de azotat de calciu de 10 000 t N, cel de cianamidă calcică de 19 200 t N; iar cel de ape amoniacale de 23 800 t N. Din examinarea dinamicii de producţie pe sortimente, în perioada 1960–1967, indicele de creştere cel mai mare l-au prezentat ureea şi azotatul de calciu şi de amoniu, volumul producţiei de cianamidă de calciu şi de azotat de calciu manifestînd o tendinţă de scădere. Prin punerea în funcţiune în anul 1968 a combinatului de îngrăşăminte azotoase de la Pulawy, volumul total al producţiei de îngrăşăminte a sporit în anul 1968 cu 165 000 la 759 000 t N, ceea ce reprezintă o creştere de 28% într-un singur an. Această creştere a fost realizată prin sporirea producţiei de uree cu 70 000 t N şi a producţiei de azotat de amoniu cu 85 000 t N. Excedentul temporar al producţiei de îngrăşăminte azotoase al R. P. Polone a permis sporirea exportului acestor produse de la 4 100 t N în 1960 la 34 500 t N în anul 1967.

Pînă în anul 1964, principalul îngrăşămînt cu azot exportat a fost azotatul de calciu şi de amoniu, principalii cumpărători fiind R. F. a Germaniei, R. S. F. Iugoslavia, Grecia, Elveţia şi R. P. Ungară. În R. S. Cehoslovacă s-au exportat cantităţi importante de cianamidă calcică, al cărei volum a atins un maximum de 45 000 t în anul 1964, scăzînd la 16 000 t în anul 1967.

Prin punerea în funcţiune a combinatului de la Pulawy, exportul de îngrăşăminte al R. P. Polone a suferit o reprofilare în sensul sporirii considerabile a exportului de uree şi azotat de amoniu. Principalii consumatori ai acestor produse au fost India, Pakistanul, Guineea şi Ecuadorul. În anul 1968, exportul de uree în India a atins 43 000 t, iar în anul 1969 este prevăzut a atinge 100 000 t. În anul acesta este prevăzut, de asemenea, un volum de export important de azotat de amoniu în numeroase ţări din Asia, Africa şi America de Sud.

În perspectivă sînt prevăzute noi dezvoltări ale industriei îngrăşămintelor azotoase în R. P. Polonă. Printre acestea figurează punerea în funcţiune în anii 1970–1971 a unui nou complex de îngrăşăminte la Wloclawek, care va dispune de o instalaţie de amoniac, cu o capacitate de producţie de 1 500 t/zi, pe gaze naturale, precum şi instalaţiile aferente pentru fabricarea de acid azotic şi azotat de amoniu. Un alt complex industrial prevăzut a se construi la Police va dispune de o capacitate de producţie de 140 000 t/an P_2O_5 sub formă de superfosfat triplu, precum şi de o instalaţie de fosfat de amoniu, respectiv de îngrăşăminte complexe, care va produce 900 000 t/an îngrăşăminte convenţionale de compoziţia $N:P_2O_5:K_2O$: 8–24–24.

În R. S. Cehoslovacă, industria de azot se află, de asemenea, în plină dezvoltare. Printre noile investiţii în curs de realizare figurează şi extinderea instalaţiilor de la combinatul de la Sala, cu o instalaţie de amoniac de 300 t/zi, precum şi o instalaţie de uree de aceeaşi capacitate. Instalaţia de amoniac livrată de firma Power Gas Anglia foloseşte procedeul ICI de reformare cu vapori şi este astfel proiectată încît poate funcţiona fie cu gaze naturale, fie cu fracţiuni petroliere. Instalaţia de uree foloseşte procedeul japonez Toyo Koatsu cu recirculare totală, în care descompunerea carbamatului decurge în două trepte. Costul acestor două instalaţii este estimat la circa 10,6 mil. dolari.

Producţia de antidăunători se află într-un moment critic în ţările puternic industrializate, ca urmare a efectelor negative pe care aceste produse le creează dezvoltării normale a omului. Din cercetările recent efectuate în S.U.A., s-a ajuns la concluzia că insecticidele puternic clorurate, ca hexaclorciclohexanul şi DDT-ul, se descompun greu în natură şi, ca urmare, aproximativ două treimi din întreaga cantitate de DDT produsă în lume, de cînd a început fabricaţia acestuia, se găseşte în natură şi se concentrează în timp în apa mărilor şi oceanelor, constituind un pericol pentru plancton şi pentru o serie de organisme marine care produc o mare parte din oxigenul pe care îl respirăm. De asemenea, din investigaţiile făcute a rezultat că fiecare cetăţean nord-american deţine în ţesuturile adipoase în medie 7 părţi la milion DDT, doză ce tinde în timp să crească. Cercetările efectuate pînă în prezent nu au putut stabili care este efectul în timp al acestei intoxicaţii la oameni, dar se ştie că doze mult mai mari sînt letale şi că sub acţiunea DDT au pierit multe păsări şi peşti. Ca urmare a acestei situaţii, consumul de insecticide clorurate a fost redus, iar utilizarea lor în produse alimentare sau care pot deveni alimente a fost restricţionată prin legi în diferite ţări, printre care şi în R. P. Ungară.

Nu trebuie minimalizat într-o astfel de analiză rolul major pe care l-au deţinut antidăunătorii în prevenirea febrei tifoide, a tifosului exantematic şi a malariei, care, în trecut, decimau populaţii întregi. Majoritatea antidăunătorilor, cu tot aportul lor deosebit la îmbunătăţirea condiţiilor sanitare ale omenirii, prezintă însă dezavantajul că sînt toxice nu numai faţă de o anumită specie de insecte, rozătoare, ciuperci sau plante, ci şi faţă de alte specii şi chiar şi faţă de mamifere.

Lipsa de specificitate completă în acţiunea distrugătoare a antidăunătorilor a făcut ca unii dintre aceştia, destinaţi să protejeze o cultură sau o colectivitate, devin un pericol pentru persoanele care consumă produse alimentare rezultate din acea cultură sau care trăiesc în acea colectivitate.

De altfel din cercetările efectuate în acest domeniu în ultimele decenii au rezultat produse cu o specificitate cît mai restrînsă

şi cu o activitate biologică cît mai intensă, care au reprofilat practic întreaga industrie de antidăunători. Astfel, în S.U.A., în timp ce în anul 1940 întreaga producţie de antidăunători se baza practic pe produse anorganice şi în principal pe arseniaţii de plumb şi de calciu, în anul 1965 volumul producţiei de arseniaţi a scăzut la sub o zecime faţă de cel atins în anul 1940, în prezent, circa 80% din producţia de antidăunători fiind reprezentată de produse organice. Dintre acestea, produsele clorurate, care au cunoscut un vîrf de producţie numai cu cîţiva ani în urmă, sînt în curs de scădere, volumul producţiei în anul 1966 fiind mai redus decît în anul 1952. În general, se poate afirma că practica a dovedit că viaţa medie a unui antidăunător nu depăşeşte 15 ani, datorită atît adaptării biologice a speciilor căruia îi este destinat, cît şi apariţiei în mod inerent, ca efect al activităţii de cercetare, a unor produse noi cu activitate specifică superioară. Luînd în considerare faptul că de la apariţia unui antidăunător pînă la realizarea lui industrială trec în medie patru ani şi că după lansarea pe piaţă mai trec în medie alţi patru ani pînă la atingerea unui consum maxim, instalaţia lucrează în plin în medie numai 7 ani, în care trebuie amortizată.

Dintre antidăunătorii mai importanţi utilizaţi în prezent sînt de menţionat următorii:

— Sevin-ul, care este 1-naftil-N-metilcarbamat şi care se obţine din α-naftol, fosgen şi metilamină. În acest proces α-naftolul este tratat cu sodiu, la temperaturi sub 50°C, cu formare de naftoxid, peste care se introduce fosgenul în soluţie de toluen. Cloroformiatul rezultat este tratat cu metilamină, cu formarea carbamatului. Acest insecticid a fost lansat în 1957 şi de atunci au apărut numeroşi alţi carbamaţi noi atît în Europa (Baygon, Matacil etc.), cît şi în S.U.A. (Mobam, Zectran etc.).

— Antidăunătorii pe bază de fosfor au cunoscut în ultimii ani ritmul cel mai rapid de creştere a producţiei. Dintre aceştia, parationul, metilparationul şi malationul sînt produsele cele mai răspîndite. Parationul şi metilparationul se obţin de la *p*-, *o*-nitrofenolat de sodiu. Acesta se condensează cu dietilfosfotiocloridat în cazul parationului şi cu dimetilderivatul similar în cazul metilparationului. Derivatul fosforic se obţine prin condensarea alcoolului corespunzător metilic sau etilic cu pentasulfură de fosfor, urmată de clorurare.

— Ierbicidele de cea mai largă utilizare sînt 2,4,5-T (acidul 2,4,5-triclorfenoxiacetic) şi 2,4-D (acidul 2,4-diclorfenoxiacetic), a căror sinteză porneşte de la condensarea acidului monocloracetic cu o grupă fenolică. De asemenea, sînt utilizaţi ca ierbicide numeroşi esteri ai acidului 2,4-D. Tot din grupa ierbicidelor cu o largă utilizare fac parte şi ierbicidele pe bază de uree, cum sînt fenuronul (3-fenil-1,1-dimetilureea) şi monuronul (3-paraclorfenil-1,1-dimetilureea), a căror sinteză se bazează pe reacţia de condensare dintre un izocianat aromatic şi o amină alifatică.

La nivelul actual al producţiei de antidăunători organici din S.U.A., 40% folosesc benzenul, iar alţi 30% ciclopentadiena în molecula lor.

În etapa actuală, în industria de antidăunători se desfăşoară o foarte intensă activitate de cercetare pentru găsirea unor produse noi lipsite de nocivitate pentru om şi care să înlocuiască produsele clorurate de tip DDT şi hexaclorciclohexan, a căror utilizare începe să fie tot mai restrînsă. Cercetările în acest domeniu sînt foarte complexe şi antrenează un număr mare de specialişti de specialităţi diferite. În general, se urmăreşte reproducerea prin sinteză a unor secreţii naturale ale insectelor care să aibă asupra acestora efecte specifice, care să împiedice reproducerea lor. Din acest punct de vedere trebuie subliniată utilizarea unor tactici noi în combaterea insectelor. În cadrul acestor acţiuni a apărut o nouă grupă de produse, feromonii, care sînt substanţe secretate de insecte, care influenţează modul de comportare a altor insecte din aceeaşi specie. Activitatea largă de cercetare în domeniul identificării feromonilor este confirmată şi de faptul că, în timp ce în perioada 1837—1965 în literatura de specialitate s-au publicat în total 425 de referate cu privire la feromoni, în perioada 1965—1968 au apărut peste 400 de lucrări noi în acest domeniu. Acest fapt se datoreşte posibilităţilor pe care le oferă aceste substanţe necesare reproducerii insectelor de a fi utilizate la distrugerea lor. Feromonii constituie cele mai active substanţe din punct de vedere fiziologic cunoscute pînă în prezent. În doze de părţi la miliard, astfel de substanţe sînt secretate de fiecare insectă. La o anumită specie, fiecare sex secretă un anumit feromon. Prin împrăştierea într-o anumită zonă a unui anumit feromon feminin în zona respectivă nu se adună decît femelele, care fiind astfel separate de masculi reproducerea insectelor este împiedicată.

O altă tactică pentru combaterea insectelor constă din răspîndirea de feromoni în anumite zone foarte restrînse, folosite drept capcană, în care, după ce acestea se adună, pot fi distruse cu ajutorul unor insecticide cunoscute, care pot fi folosite în condiţii controlate şi economice.

Pînă în prezent s-au identificat o serie de alcooli superiori nesaturaţi sau esterii acestora ca feromoni pentru insectele din specia lepidoptera. Astfel de substanţe sînt secretate de femelele adulte din nişte glande amplasate în ultimele segmente abdominale. Pe măsură ce se izolează noi feromoni, chimiştii încearcă să le sintetizeze şi să realizeze noi derivaţi, în vederea găsirii unor produse cît mai active şi cît mai economice.

Experienţele efectuate în Florida în anul 1956 pe scară largă, pentru a salva regiuni întinse de plantaţii de citrice în care a apărut o puternică invazie de insecte, au permis salvarea unei recolte estimate la 20 mil. dolari prin cheltuiala a 11 mil. dolari, utilizînd feromoni pentru concentrarea insectelor în zone foarte restrînse şi distrugerea lor cu ajutorul insecticidelor. Din datele publicate pînă acum, aceasta este prima acţiune de utilizare pe scară largă a feromonilor. Comerţul internaţional de fructe, legume şi cereale face inevitabil transportul insectelor dintr-o regiune într-alta. Detectarea oricărei infestări determinată de astfel de cauze se face de cîţiva ani în S.U.A. prin organizarea în porturi a unor capcane cu feromoni de sex, care au căpătat şi denumirea de atractanţi, cu ajutorul cărora principalele insecte dăunătoare sînt atrase în aceste capcane, în care se identifică existenţa lor. Între anii 1959 şi 1964, sistemul de detectare cu ajutorul atractanţilor sintetici a costat în S.U.A. peste 9 mil. dolari. În prezent, organizaţiile din această ţară folosesc anual în acest scop circa 10 atractanţi de sinteză, fiecare variind între 100 şi 1 000 kg, controlul reproducerii şi dezvoltării insectelor pentru eradicarea rapidă a oricărei infestări constituind o problemă majoră a acestor organizaţii.

Cercetările în acest domeniu au generat studii interesante cu privire la proprietăţile olfactive ale substanţelor.

Dintre numeroasele ipoteze cu privire la cauza care generează mirosul lor, în cadrul acestor studii au fost luate în considerare două, şi anume structura stereochimică a moleculei şi vibraţia moleculei în regiunea infraroşie. Din numeroasele încercări efectuate cu atractanţii de sinteză, în care atomii de hidrogen au fost înlocuiţi cu deuteriu, pentru a modifica proprietăţile absorbtive ale moleculelor la radiaţiile infraroşii, s-a ajuns la concluzia că ipoteza generării mirosului, ca urmare a absorbţiei de radiaţii infraroşii de către molecule, nu a putut fi confirmată, întrucît prin deuterarea moleculelor mirosul se menţine. În prezent, cercetătorii îşi axează activitatea pe studiul structurii stereochimice a moleculelor, cu ajutorul căreia se consideră că s-ar putea obţine rezultate interesante cu privire la proprietăţile olfactive ale substanţelor.

Cu toată importanţa deosebită pe care o prezintă feromonii, în general, şi atractanţii de sex, în special, în controlul insectelor, aceste produse nu vor elimina insecticidele, ci vor restrînge utilizarea acestora la cantităţile strict necesare, reducînd astfel consumul lor inutil practicat pînă în prezent şi pericolul de intoxicare a oamenilor prin ingerarea de alimente conţinînd insecticide.

★ ★ ★

În Uniunea Sovietică s-au pus în evidenţă în regiunea Orenburg, la sud de Urali, imense rezerve de gaze naturale evaluate la un trilion de m³.

Acestea se întind de-a lungul fluviului Ural, pe o distanţă de 100 km. După primele evaluări, conţinutul bogat al acestora — circa 150 mil. t — permite construirea unor mari întreprinderi de sinteză organică.

Gazul de la Orenburg este bogat în hidrogen sulfurat, folosirea lui conducînd la recuperarea sulfului la un preţ de revenire sensibil inferior celui nativ. Aceste resurse de gaze permit construirea unor mari combinate de îngrăşăminte minerale care să aprovizioneze

Kazakhstanul, o regiune producătoare de cereale.

★

În Republica Federală a Germaniei la Munchen se construieşte o uzină pentru fabricarea siliconilor, cu ajutorul societăţii Dow Corning prima de acest fel în Europa. Produsul comercializat de firma americană sub denumirea de Silastic are multiple utilizări în domeniile cele mai variate ca de exemplu: industria aerospaţială electronică, automobile, metalurgică, chimică, electrică, alimentară, electro-menajeră şi de maşini unelte.

★

În S.U.A. a început producţia la scară semiindustrială a aluminiului ultrapur. Aceasta conţine impurităţi mai puţin de 0,2 p.p.m. şi are un raport de rezistivitate (rezistenţă electrică la 20°C/ rezistenţă electrică la temperatura heliumului lichid 4 k) de 45 000. Nu au fost publicate date în legătură cu capacitatea instalaţiei şi nici valoarea investiţiilor.

★

În Polonia la Szolnok se construieşte o fabrică de acid sulfuric ce va produce anual 200 000 t. Intrarea în funcţiune este prevăzută pentru sfîrşitul anului 1971, urmînd ca în anul 1972 să producă la întreaga capacitate.

★

Cea mai mare fabrică din lume pentru obţinerea sulfului din zăcămintele petroliere a fost dată de curînd în funcţiune în KUWEIT, la Mina Abdallah.
Aceasta produce pe zi 1,07 mil. m^3 hidrogen şi 325 t sulf.

★

În Ungaria a început construcţia celei de a doua conducte pentru transportul petrolului de la frontiera cu Uniunea Sovietică la Szaslohalombatta, denumită, „PRIETENIA 2". Aceasta va avea o lungime de 300 km şi va costa 1 milion forinţi. Darea în funcţiune este prevăzută pentru anul 1972 şi va transporta anual 10 mil. t petrol.

★

În Anglia se va construi în apropierea complexului chimic de la Baglan Bay o nouă instalaţie pentru producerea stirenului monomer. Se preconizează darea în producţie pentru sfîrşitul anului 1970 la o producţie de 220 000 t. Se va aplica procedeul Monsanto îmbunătăţit care permite obţinerea unui produs de înaltă puritate.

★

Savanţii sovietici au sintetizat o nouă substanţă reprezentînd a patra formă a carbonului pur după cărbunele de lemn, diamantul şi grafitul. Această substanţă a fost denumită carbin şi se prezintă sub forma unui praf fin negru. Prin combinarea grafitului cu carbinul, se obţin fibre carbonice a căror soliditate o depăşeşte pe aceea a celor mai bune oţeluri. Este de asemenea posibilă utilizarea carbinului în tehnica semiconductorilor.

★

După un raport al societăţii americane TVA, consumul mondial actual de îngrăşăminte ($N_2 + P_2O_5 + K_2O$) este de 50 mil. t/an. Se axpreciază că pînă în anul 1975 aceasta se va dubla, iar în anul 1980 se va tripla. Cu doi ani în urmă aceeaşi societate prevedea pentru anul 1970 un consum de 68 mil. t, iar pentru 1980 circa 112 mil. Indiferent la care cifră se va ajunge, un lucru este cert şi anume că această ramură a industriei chimice cunoaşte o dezvoltare impetuasă.

★

În anul 1966 consumul mondial de acid sulfuric utilizat la decaparea oţelurilor a fost de 1 970 000 t din care 55% în America şi 26% în Europa Occidentală. După un maximum atins în anul 1963, consumul a început să scadă, datorită pe deoparte stagnării industriei siderurgice, pe de alta înlocuirii treptate a acidului sulfuric cu acid clorhidric. În S.U.A., consumul de acid clorhidric în acest scop, a trecut de la 25 000 t în anul 1962 la 150 000 t în anul 1966.

★

În Brazilia, în următorii doi ani se vor construi zece mari fabrici de produse chimice. Printre cele mai importante se enumeră: o fabrică pentru obţinerea stirenului monomer, un complex petrochimic la Cubatâo, o unitate pentru producerea a 3 000 t/an cauciuc sintetic, una pentru fibre acrilonitrilice şi acrilice, o uzină de oxigen şi azot, una pentru răşini, o instalaţie de acid azotic şi un ansamblu industrial pentru răşini, o instalaţie de acid azotic şi un ansamblu industrial pentru obţinerea fenolului, ciclohexanonului, acetonei şi hidrogenului.

★

În Uniunea Sovietică la Komsomolsk pe AMUR urmează să se construiască o mare fabrică de uree care va produce anual 500 000 t. Aceasta face parte din planul de dezvoltare privind utilizarea gazelor din nordul peninsulei Sakhalin. Investiţiile se ridică la 20 mil. dolari şi se va aplica procedeul Toyo Koatsu.

★

În Cehoslovacia la Sala lîngă Bratislava sînt în construcţie, în cadrul complexului existent, două unităţi ce vor produce fiecare 300 t pe zi amoniac şi uree. Ambele instalaţii vor costa circa 4 mil. lire sterline şi se vor realiza în comun cu ajutorul Societăţii Power Gas, Fabrica de amoniac este astfel proiectată încît să poată folosi fie gazele naturale, fie gazele rezultate la cracarea produselor nafta; după procedeul I.C.I. Ureea se va realiza după procedeul japonez Toyo — Koatsu.

★

În Uniunea Sovietică s-a experimentat cu succes la scară industrială sinteza amoniacului, într-o coloană verticală cu strat fluidizat folosind drept catalizator granule fine de oxid de fier. Experienţele au confirmat avantajele procedeului şi anume: o utilizare mai eficientă a suprafeţei catalizatorului şi o simplificare în construcţia şi exploatarea coloanei de sinteză. Productivitatea mare a noului utilaj permite o reducere a cantităţii de gaze recirculate la sinteză, deci energie electrică mai puţină, fapt ce se reflectă favorabil asupra preţului de cost.

★

În S.U.A. s-a pus la punct un nou procedeu pentru recuperarea sulfului din concentratele molibdenitice, cu un randament de peste 90%. Nu au fost publicate date în legătură cu costurile de fabricaţie.
Se ştie doar că noul proces este o extindere şi readaptare a metodei aluminotermice de extragere a molibdenului. Concentratul de molibden se amestecă cu 0,25% în greutate aluminiu pudră, se încălzeşte la 800°C timp de 30 min, apoi se hidrolizează cu apă. Din reacţia termică cu aluminiu rezultă un aliaj impur de molibden concomitent cu formarea sulfitului de aluminiu. Acesta din urmă prin hidroliză trece în hidrogen sulfurat care ars în cuptor Claus duce la sulf elementar. Peste 95% din molibden se recuperează sub formă de oxid de 99,95% puritate.

★

În Finlanda la fabrica din Säteri Oy se aplică la scară industrială un procedeu al firmei Lurgi privind recuperarea simultană a H_2S şi CS_2 din gazele reziduale de la fabricarea viscozei. Instalaţia prelucrează zilnic 60 000 m^3 gaze din care rezultă 13 t bisulfură de carbon şi 3 t sulf. Recuperarea are loc într-o singură fază, folosind tehnica absorbţiei în strat dublu în care bisulfura de carbon este reţinută pe stratul de sus format din cărbune activ, iar hidrogenul sulfurat este oxidat la sulf pe stratul al doilea. Regenerarea CS_2 şi sulfului este o simplă operaţie de desorbţie şi extracţie.

★

Universitatea din Stanford a pus la punct un procedeu de reducere electrolitică a azotului molecular cu obţinerea amoniacului. După primele evaluări se consideră că procedeul este susceptibil de a fi aplicat la scară industrială.

★

În Italia lîngă Milano este în construcţie o fabrică de produse chimice destinate agriculturii. Prima unitate, din cadrul acesteia, va fi dată în exploatare în cursul anului 1969 şi va produce Ordram, un ierbicid foarte eficace pentru combaterea buruienilor orezului. Acesta a fost experimentat cu succes în S.U.A., Franţa, Spania, Italia, Grecia şi o serie de ţări din Asia mari producătoare de orez.
Instalaţiile se realizează cu ajutorul societăţii americane Stauffer Chemical.

DOCUMENTARE ★ DOCUMENTARE ★ DOCUMENTARE

CHIMIE FIZICĂ, CINETICĂ, CATALIZĂ

Echilibrul lichid-cristale în sistemele $Me_2Al_2(SO_4)_4 \cdot 24H_2O-H_2O$. Se determină linia liquidus în sisteme $Me_2Al_2(SO_4)_2 \cdot 24H_2O-H_2O$. Pentru sistemul $K_2Al_2(SO_4)_4 \cdot 24H_2O-H_2O$, de tip eutectic, punctul eutectic se găseşte la 95,8% H_2O şi 0,3°C. Se pun în evidenţă abateri însemnate şi neregulate de la idealitate. Eutecticul sistemului $Na_2Al_2(SO_4)_4 \cdot 24H_2O-H_2O$ se găseşte la 82% H_2O şi −1,8°C. Sistemul $Na_2Al_2(SO_4)_4 \cdot 24H_2O-H_2O$ formează compuşi cu punct de topire incongruent, cum este $Na_2Al_2(SO_4)_4 \cdot 4H_2O$ cristalizînd triclinic şi cu indice de refracţie circa 1,335.

Lainer, A. I. Pustilink, G. L. şi Pustilnik, A. I., J. Obsc. Him., **39**, nr. 5, mai 1969, p. 951–954.

Posibilitatea măsurării viscozităţii sistemelor coloidale pe cale magnetică. Se determină rezistenţa la deplasare sau viscozitatea unui mediu plastic prin rotirea în acest mediu, sub acţiunea unui cîmp magnetic exterior, a unor particule argiloase cu moment magnetic şi volum determinat. Se propune o ecuaţie a mişcării particulei din care se deduce rezistenţa, respectiv viscozitatea mediului respectiv. Se compară rezultatele obţinute pe această cale, în curs de dezvoltare, cu cele obţinute prin alte metode.

Osipov, I. B., Dokl. Akad. Nauk SSSR, Ser. Him., **186**, nr. 3, mai 1969, p. 606–609.

Energia de adsorbţie a etanului şi etilenei pe suprafeţe de diferite naturi. V. Izotermele şi căldurile de adsorbţie ale etanului şi etilenei pe zeoliţii LiX şi CsX. Se determină izotermele de adsorbţie ale etanului şi etilenei pe zeoliţii LiX (0,13 H 0,54 Li · 0,33 $NaAlO_2$ · 1,35 SiO_2) şi CsX (0,08 H · 0,55 Cs · 0,37 $NaAlO_2$ · 1,34 SiO_2) la temperaturi între 0 şi 95°C, cum şi dependenţa căldurii de adsorbţie izosterice de gradul de acoperire al zeoliţilor şi de mărimea razei ionului de schimb al zeolitului. Energia nespecifică de adsorbţie a etanului creşte cu mărimea cationului. Din cauza unor interacţiuni moleculare specifice ale dublei legături etilenice cu ionul de schimb, energia de adsorbţie a etilenei este sensibil mai mare. Se fac consideraţii asupra omogenităţii suprafeţei zeoliţilor.

Bezus, A. G. şi Kiselev, A. V., Sedlacek, Z., J. Fiz. Him., **43**, nr. 5, mai 1969, p. 1 223–1 227.

Proprietăţile termodinamice ale perfluorhidrocarburilor. Se măsoară o serie de parametrii (tensiunea de vapori, densitatea vaporilor şi lichidului, tensiunea superficială etc.) pentru hexafluorbenzen, în intervalul 80–230°C. Măsurători asemănătoare se fac pentru C_5F_{12} (între 40 şi 130°C), C_6F_{14} (între 40 şi 160°C), C_7F_{16} (între 70 şi 190°C), C_8F_{18} (între 90 şi 210°C), C_9F_{20} (între 110 şi 230°C) şi $C_{10}F_{22}$ (între 130 şi 250°C), determinîndu-se în toate cazurile valorile critice.

Ermakov, G. V. şi Skripov, V. P., J. Fiz. Him., **43**, nr. 5, mai 1969, p. 1308–1309.

Deshidratarea şi dehidrogenarea alcoolilor pe polimeri de ferocen. Polimeri ai ferocenului (obţinuţi prin condensarea ferocenului cu anhidridă ftalică sau legaţi prin grupe CHC_6H_5, sau diclorfenilen) cu conductibilitate electrică sub $1 \cdot 10^{-13}\ \Omega^{-1} \cdot cm^{-1}$ sînt utilizaţi drept catalizatori la deshidratarea şi dehidrogenarea unor alcooli (izopropilic, *terţ*-butilic) în domeniul 375–400°C şi a dimetilvinilcarbinolului între 180 şi 300°C. În timp ce alcoolul izopropilic suferă dehidrogenare avansată sau deshidratare ca reacţie principală, după natura polimerului de ferocen, alcoolul *terţ*-butilic este în special deshidratat, iar dimetilvinilcarbinolul suferă numai reacţia de deshidratare, viteza de reacţie variind cu temperatura şi natura polimerului folosit. După desfăşurarea reacţiilor, compoziţia polimerului nu este modificată. Se propun — pe baza de măsurători de γ-rezonanţă — corelări între activitatea catalitică şi starea de valenţă a fierului.

Pauşkin, I. M., Burova, L. M., Voronina, M. A., Visniakova, T. P., Sokolinskaia, T. A. şi Aliev, L. A., Dokl. Akad. Nauk S.S.S.R., Ser. Him., **186**, nr. 1, mai 1969, p. 108–111.

Studiul reacţiilor între etilenă, hidrogen şi tritiu pe catalizator de paladiu în aparatură în circuit închis. Se studiază influenţa reacţiei de schimb de hidrogen decurgînd paralel asupra hidrogenării etilenei prin marcare cu tritiu. Se foloseşte un sistem în circuit închis, cu raport timp de staţionare pe catalizator/timp de reacţie 1:220, cu catalizator de paladiu pe silicat (150 – 200 μm), în domeniul 140 – 240°C. Spre deosebire de etilenă, unde are loc schimb de hidrogen cu tritiu, la etan nu se observă schimb. Pentru calculul constantelor de viteză se folosesc modele de reacţie linearizate, presupunîndu-se că hidrogenarea şi tritierea sînt reacţii paralele, în timp ce reacţia de schimb este paralel — următoare. Datele numerice sînt prelucrate cu un calculator CDC 1604 A. Vitezele de adiţie, tritiere şi schimb cresc pînă la 200°C, mai departe dependenţa de temperatură fiind redusă. Reacţia de schimb a hidrogenului cu tritiu este considerabil mai redusă decît adiţia tritiului. Raportul constantei de viteză a reacţiei de adiţie la cea a reacţiei de schimb creşte iniţial cu temperatura, rămînînd apoi constant, în timp ce raportul constantei de viteză a reacţiei de adiţie a hidrogenului la cea a reacţiei de adiţie a tritiului scade cu ridicarea temperaturii.

Gärtner, E. şi Schügerl, K., Chem. Ing. Techn, **41**, nr. 9, mai 1969, p. 538–544.

Hidrogenarea compuşilor nesaturaţi pe catalizatori micşti de platină-paladiu, depuşi pe alcool polivinilic. Catalizatorii de Pd-Pt, preparaţi prin reducerea cu hidrogen a soluţiilor alcoolice de clorură de paladiu şi acid cloroplatinic, în prezenţa alcoolului polivinilic, sînt experimentaţi la reducerea unor compuşi nesaturaţi acetilenici, a *o*-nitrofenolului şi a alcoolului alilic.

În seria derivaţilor acetilenici, selectivitatea catalizatorului mixt scade după secvenţa metil-etil-etinil-carbinol > dimetil-etinil-carbinol > fenil-acetilenă, viteza de reacţie trecînd, — funcţie de compoziţia catalizatorului, — prin două maxime în cazul primului şi ultimului compus şi printr-un singur maxim, — la 20% Pt, — în cazul celui de al doilea. Se descriu de asemenea hidrogenarea alcoolului alilic, la care catalizatorii micşti dau rezultate mai bune decît cei conţinînd numai Pd, şi hidrogenarea *o*-nitrofenolului, la care conţinuturi reduse (10–20%) de Pt dau viteze maxime de reacţie.

Sokolski, D. V., Tiurenkova, O. A. şi Cimarova, L. A. J. Fiz. Him., **43**, nr. 5, mai 1969, p. 1 168–1 171.

INGINERIE CHIMICĂ

Utilizarea calculatoarelor electronice pentru rezolvarea problemelor de cinetică fundamentală şi aplicată. Utilizarea maşinilor electronice de calcul a dus în ultimul timp la obţinerea unor rezultate deosebit de bune, în domeniul studiului cineticii chimice. Studiul mecanismelor de reacţie, în decursul cărora intervin perioade de stări staţionare sau de echilibru chimic, se poate efectua atît prin intermediul calculatoarelor numerice cît şi a celor analogice. Articolul este exemplificat pentru cazurile: studiului cineticii sintezei acidului bromhidric, efectuat cu ajutorul unui calculator numeric; calculul aplicativ al unui reactor pentru sinteza trioxidului de sulf, efectuat cu un calculator numeric; calculul unui caz de cataliză enzimatică, efectuat cu un calculator analogic.

Mentzen, B., Chim. Ind. (Paris), **102**, nr. 1, iul. 1969, p. 37–53.

Conducerea directă a unei instalaţii de etilenă cu ajutorul unui calculator. Este descrisă experienţa utilizării unui calculator la conducerea directă şi optimizarea instalaţiei de etilenă din Mantua, aparţinînd firmei Montecatini-Edison.

S-a folosit un calculator IBM-1710 din a doua generaţie, cu memorie centrală de 20 000 biti, căruia i s-a adăugat ulterior o memorie cu plăci tip 2000-K.

Calculatorul a fost folosit pentru informare (de exemplu calculul îmbunătăţit al bilanţurilor de materiale), reglare directă (în special la reglarea instalaţiei de distilare cu mai mulţi componenţi) şi optimizare (debitul cuptoarelor de cracare, al ansamblului producţiei de etilenă).

Gimpel, F., Chem. Ingr. Tech., **41**, nr. 9, mai 1969, p. 533–537.

Construirea unui model matematic al procesului de cementare cu un agent de precipitare polidispers în strat fluidizat. S-au dedus sistemele de ecuaţii diferenţiale care descriu procesele de cementare în strat fluidizat cu ajutorul unui material polidispers pentru cazurile evacuării continui şi discontinui a particulelor solide rezultate în urma procesului de cementare. Au fost elaborate schemele structurale ale modelelor matematice ale procesului pentru cazurile studiate.

Burovoi, I. A., Şapirovski, M. R. şi Şteingart, N. G. Izv. VUZ, Ţvetnaia Metallurghia, **12**, nr. 2, mart.-apr. 1969, p. 147–157.

Calculul productivităţii aparatelor de fluidizare cu funcţionare continuă. Au fost deduse ecuaţiile matematice care exprimă corelaţiile dintre productivitatea aparatelor de fluidizare cu funcţionare continuă, cantitatea de material aflată în stare de fluidizare, cantitatea de material ieşită din aparat, cinetica procesului şi condiţiile de deplasare ale particulelor solide fluidizate. Ecuaţiile deduse pot fi utilizate pentru proiectarea aparatelor de fluidizare a căror productivitate este condiţionată de anumite cerinţe pe care trebuie să le îndeplinească materialele rezultate din proces. O serie de coeficienţi, necesari pentru calcule se pot determina experimental.

Voldman, G. M. şi Zelicman, A. N., Izv. V.U.Z., Ţvetnaia Metallurghia, **12**, nr. 2, mart.-apr. 1969, p. 108–112.

Elaborarea aparaturii cu circuit închis pentru măsurători de cinetică de reacţie. Aparatura cu circuit închis, în care o parte a amestecului de reacţie, după trecerea printr-un reactor diferenţial, este reciclată şi reunită cu alimentarea proaspătă, reuneşte caracteristicile şi avantajele reactorului diferenţial cu cele ale reactorului integral. Pentru elaborarea aparaturii de laborator de acest tip se dau bazele de calcul, nomograme şi formule simple de calcul. Se discută determinarea volumului de catalizator, al volumului zonei de reacţie şi, mai ales, al raportului de reciclare, determinînd comportarea reactorului. Principiile sînt exemplificate pe calculul unei aparaturi pentru studiul cineticii oxidării catalitice a oxidului de carbon.

Luft, G. şi Herbertz, H. A., Chem. Ingr. Tech., **41**, nr. 11, iun. 1969, p. 667–675.

COROZIUNE

Nichelarea chimică în soluţii de hipofosfit de nichel. Băile de nichelare chimică prin contact (fără utilizarea curentului electric) prezintă o serie de importante avantaje tehnice şi economice: permit utilizarea unor soluţii mai pure, care nu conţin impurităţi metalice solubilizate în urma proceselor electrochimice; băile epuizate se pot corecta uşor prin adaosuri corespunzătoare de hipofosfit de nichel şi substanţe necesare; stabilitatea băilor chimice este mai mare decît a celor electrochimice; băile chimice pot funcţiona în limite mai largi de concentraţii decît cele electrochimice. Se prezintă compoziţiile optime ale unei serii de băi de nichelare pe bază de $Ni(H_2PO_2) \cdot 6H_2O$ şi condiţiile de lucru recomandate pentru obţinerea depunerilor.

Bureš, J. şi Švehla, P., Chem. Prûmysl, **19(44)**, nr. 5, apr. 1969, p. 195–200.

Stadiul actual al cunoştinţelor privind coroziunea sub tensionare a oţelurilor nealiate şi slab aliate. Se prezintă o privire de ansamblu asupra rezistenţei la acţiunea coroziunii sub tensionare a oţelurilor în următoarele medii corozive: azotat de calciu; medii alcaline; $H_2S + NH_3 + HCN$; $CO_2 + NH_3 + HCN$; $H_2S + NH_3 + CO_2 + HCN$. Intensitatea proceselor de coroziune variază în funcţie de temperatura, *p*H-ul, şi concentraţia mediilor corosive, precum şi în funcţie de compoziţia oţelului. Oţelurile cu un conţinut mai ridicat de carbon prezintă o stabilitate mai ridicată, în timp ce prezenţa azotului favorizează procesele de coroziune. În medii alcaline, coroziunea oţelurilor este stimulată de prezenţa unor substanţe (permanganat de potasiu, unii oxizi metalici) şi inhibată de alte substanţe (azotaţi, fosfaţi, sulfaţi, silicaţi).

Gräfen, H., Werkstoffe Korrosion, **20**, nr. 4, apr. 1969, p. 305–313.

CHIMIE ANORGANICĂ

Hidrurile fosforului. Chimia hidrurilor fosforului a căpătat în ultima vreme o importanţă deosebită, compuşii fiind materii prime în sinteza a numeroşi compuşi organici cu fosfor cu utilizări multiple, a unor polimeri cu bune proprietăţi termorezistente, la obţinerea unor fosfuri metalice cu caracter de semiconductoare etc. Se descriu proprietăţile fizice şi chimice ale hidrogenului fosforat, ale difosfinei şi ale celor mai importante hidruri solide ($P_{12}H_6$, P_9H_2, P_5H_2). Se dau principalele metode de obţinere ale hidrogenului fosforat (din fosfuri metalice, din alţi compuşi cu fosfor, din fosfor elementar pe cale chimică sau electrochimică), precum şi utilizările hidrurilor fosforului.
Lucrarea are 141 referinţe bibliografice.

Osadcenko, I. M. şi Tomilov, A. P., Usp. Him., **38**, nr. 6, iun. 1969, p. 1 089–1 107.

Solubilitatea SO_2, H_2S şi Cl_2 în soluţii de acid clorhidric. În sinteza compuşilor organici cloruraţi, acidul clorhidric gazos pus în libertate este adeseori impurificat cu SO_2, H_2S şi Cl_2. Soluţiile de acid clorhidric rezultate prin absorbţia HCl gazos în apă, impurificate cu substanţele de mai sus, nu găsesc o utilizare. Pentru a stabili limitele de solubilitate ale impurităţilor dăunătoare s-au studiat: solubilitatea SO_2 în soluţii de 1,19–30,6% HCl la temperaturi cuprinse între 3 şi 70°C şi solubilitatea H_2S în soluţii 10–30% H_2S la temperaturi cuprinse între 2,5 şi 75°C. Au fost trasate diagramele care exprimă variaţia solubilităţii impurităţilor în funcţie de temperatură şi de concentraţia soluţiilor de HCl.

Sîrkina, I. G., Kraşennikova, A. A. şi Zaliopo, V. M., J. Neorgan. Him., **14**, nr. 5, mai 1969, p. 1331–1334.

INDUSTRIA ANORGANICĂ. ÎNGRĂŞĂMINTE

Purificarea avansată a hidrogenului şi a gazului de sinteză prin spălare cu amoniac lichid şi soluţie de amidură alcalină în amoniac. În legătură cu încercările semiindustriale de obţinere a apei grele, bazate pe schimbul izotopic între hidrogenul sau gazul de sinteză tehnice şi amoniacul lichid, schimb catalizat de amidura de potasiu, se discută purificarea avansată a gazelor tehnice. Acestea conţin urme de CO_2, H_2O, CO, O_2 la nivele care pot duce la distrugerea amidurii. Se propune un procedeu de purificare bazat pe spălarea în două trepte succesive, într-un singur echilibru. Prima treaptă este îndepărtarea CO_2 şi H_2O cu amoniac lichid, iar CO şi O_2 se îndepărtează cu amidură alcalină în soluţie amoniacală. Se lucrează la $-50 \ldots +20$°C, la presiuni de 50–300 at; nivelul iniţial al impurităţilor, care poate fi pînă la 1500 p.p.m., se reduce pînă la 0,1 p.p.m.

Schindewolf, U. şi Hornke, J., Chem. Ingr. Tech., **41**, nr. 11, iun. 1969, p. 645–648.

Influenţa gradului de mărunţire a fosforitelor asupra vitezei de maturare a superfosfatului. S-a determinat gradul de descompunere a probelor de superfosfaţi obţinute din fosforite şi apatite în funcţie de gradul de mărunţire (diametrul mediu al particulelor) a materiilor prime, după perioade de maturare de 0, 3 şi 10 zile. În cazul fosforitelor s-a constatat o creştere aproape lineară a gradului de descompunere cu scăderea diametrului mediu a particulelor. Superfosfaţii obţinuţi din fosforite măcinate pînă la un diametru mediu al particulelor de 0,05 mm pot fi utilizaţi imediat în producţie, fără a mai fi necesară maturarea. În cazul apatitelor se obţine o creştere considerabilă a vitezei procesului de maturare şi implicit a gradului de descompunere în cazul măcinării materiei prime pînă la o granulaţie a particulelor cuprinsă între 0,07 şi 0,1 mm.

Swinarski, A. şi Falenski, S., Przem. Chem., **48**, nr. 5, mai 1969, p. 264–266.

METALE NEFEROASE ŞI RARE

Condiţiile raţionale de utilizare a nămolului nefelinic în industria cimentului. În procesul de obţinerea aluminei din materii prime nefelinice rezultă, ca deşeu, nămolul belitic, format în cea mai mare parte din silicat de calciu, care se utilizează în producţia cimentului. În şarjele obişnuite pentru obţinerea cimentului, în afara componentelor principale (nămol belitic şi calcar) se adaugă bauxită şi cenuşi de pirită. Cercetările efectuate în U.R.S.S., au arătat că se pot obţine cimenturi cu caracteristici superioare şi fără utilizarea adaosurilor de mai sus, cu condiţia introducerii în şarjele pentru ciment a unor adaosuri de fluorură de calciu, sub formă

de concentrate de fluorură. Este suficient un adaos de 0,4–0,5% CaF_2, pentru ca după 15 minute, la temperatura de 1350°C, să reacţioneze 84% din varul activ prezent în şarjă. Se dau caracteristicile cimenturilor obţinute experimental. Se apreciază că tehnologia propusă va duce la o scădere a preţului de cost şi la simplificarea tehnologiei cimenturilor pe bază de deşeuri nefelinice.

Roiak, S. M. şi Kroiciuc, L. A., Ţvetn. Metallî, **42**, nr. 4, apr. 1969, p. 65–66.

Experimentarea semiindustrială a clorurării volatilizante a cenuşilor de pirită cu captarea clorurilor volatile. Clorurarea volatilizantă a cenuşilor de pirită a fost studiată într-o instalaţie semiindustrială, compusă dintr-un cuptor vertical de clorurare, cu diametrul de 0,5 m, prevăzut cu dispozitive automate pentru alimentarea şi descărcarea peletelor şi cu un sistem special de captare şi condensare a clorurilor volatile. (Se dau schemele de principiu). În cuptor se încărcau pelete cu diametrul mediu de 17 mm, care conţineau 1,7% H_2O şi adaosul necesar de $CaCl_2$. Capacitatea cuptorului era de 2,2 t pe zi, corespunzătoare unei capacităţi specifice de 12,5 t/m².zi, la temperatura de clorurare de 1050°C. În sistemul de captare se recuperau: 74% Cu, 67% Zn, > 90% Au, > 90% Ag.

Reznik, I. D., Zaberejnîi, I. I., Smola, V. I., Kondakov, E. A., Cerkun, P. I., Mandric, D. I., Sorokina, V. S. şi Martînov, O. V., Ţvetn. Metallî, **42**, nr. 4, apr. 1969, p. 45–51.

Reducerea hidrometalurgică a bioxidului de mangan cu bioxid de sulf gazos. În vederea valorificării manganului prin procedee electrochimice care duc la obţinerea unui metal cu un conţinut de 99,99% Mn, diferite materii prime (bioxid de mangan pur, deşeuri cu conţinut de MnO_2 şi minereuri de mangan) au fost tratate în suspensie apoasă cu SO_2. În urma procesului de reducere cu SO_2 s-au obţinut soluţii de sulfat de mangan, randamentele de reducere variind, pentru diferite materii prime, între 91 şi 99%. Soluţiile rezultate de sulfat de mangan pot fi utilizate direct în procesul de electroliză. Procedeul, caracterizat printr-o mare simplitate tehnologică şi a aparaturii, este indicat în special pentru minereuri de mangan cu o granulaţie mică şi pentru valorificarea deşeurilor.

Bialowas, W., Rudy Metale Niezelazne, **14**, nr. 4, april. 1969, p. 195 – 197.

Cercetări asupra comportării ionilor de clor în procesul de electroliză a zincului. Cercetările efectuate în vederea întocmirii bilanţului clorului în procesul de electroliză a soluţiilor de sulfat de zinc au arătat că conţinutul ionilor de clor în electrolit depinde nu numai de concentraţia clorului în electrolitul iniţial ci şi de conţinutul de mangan în electrolit. Pe măsură ce concentraţia manganului din electrolit creşte de la 0,52 pînă la 4,20 g/l, cantitatea ionilor de clor care rămîn în electrolit (în raport cu cantitatea totală) creşte de la 80 pînă la 94%, iar degajările de clor gazos scad de la 5,8 pînă la 2,7%. Fenomenele arătate se datoresc reacţiei:

$$MnSO_4 + Cl_2 + 2H_2O \rightarrow MnO_2 + HCl + H_2SO_4$$

Pierderile de clor, care se constată în întocmirea bilanţului clorului, se datoresc probabil reacţiei dintre ionii de clor şi materialul anodului.

Hierzyk, R., Krupkowa, D. şi Lach, E., Rudy Metale Niezelazne, **14**, nr. 4, apr. 1969, p. 197–199.

Studiul rafinării electrolitice a cobaltului. S-a studiat rafinarea electrolitică a cobaltului, din băi de sulfat-clorură, într-o celulă experimentală cu diafragmă schimbătoare de ioni din polistiren care conţinea grupe aminice terţiare şi cuaternare. Celulele erau prevăzute cu trei anozi solubili din pulbere de cobalt presată şi cu doi catozi de oţel inoxidabil, care funcţionau sub o densitate de curent de 200–230 A/m². Tensiunea în celulă s-a menţinut la 5–6 V, iar temperatura la 50°C. S-a obţinut o depunere catodică de cobalt rafinat cu o puritate de 99,93%, la un randament de curent de circa 92%.

Krajewski, W., Krüger, J. şi Winterhager, H., Erzmetall, **22**, nr. 4, apr. 1969, p. 184–188.

SUBSTANŢE PURE. SEMICONDUCTOARE

Obţinerea antimoniului de înaltă puritate prin recristalizare zonară continuă. Deoarece puritatea antimoniului metalic determină în mare măsură caracteristicile materialelor semiconductoare obţinute din acesta (antimoniuri de galiu, indiu, zinc, cadmiu ş.a.), prezintă un deosebit interes utilizarea unui antimoniu de puritate ridicată (limita admisă de impurităţi de $2 \cdot 10^{-5} - 6 \cdot 10^{-4}$% greut.). Pentru purificarea antimoniului s-a utilizat un aparat special de cristalizare zonară continuă, care funcţiona pe principiul unui contracurent continuu a fazelor solidă şi lichidă. (Se dă schema aparatului). Cercetările au arătat că după un număr de 20–30 treceri, folosind drept materie primă diferite tipuri de antimoniu pur standardizate, conţinutul de Al, Bi, Si, Mg, Ni, Pb, Ag şi Zn se situează sub limita de sensibilitate a analizei spectrale. Se mai menţin următoarele conţinuturi ale altor impurităţi: $3 \cdot 10^{-5}$% Fe, $1 \cdot 10^{-6} - 2 \cdot 10^{-6}$% Cu, $7 \cdot 10^{-4} - 6 \cdot 10^{-4}$% Pb. Deoarece nu s-a putut realiza o îndepărtare foarte eficientă a As (5.10^{-4}%), acesta trebuie îndepărtat în prealabil pe cale hidrometalurgică.

Vigdorovici, V. N., Maricev, V. V. şi Kolesnev, A. P., Ţvetn. Metallî, **42**, nr. 4, apr. 1969, p. 55–59.

Obţinerea şi studiul proprietăţilor peliculelor semiconductoare. Una dintre condiţiile fundamentale pentru dezvoltarea electronicii bazate pe utilizarea semiconductoarelor o constituie perfecţionarea procedeelor existente şi elaborarea unor procedee noi pentru obţinerea unor pelicule monocristaline, necesare, în special, în domeniul microelectronicii. În articol se tratează cele mai recente realizări şi direcţii de cercetare în următoarele domenii: obţinerea peliculelor monocristaline; depuneri epitaxiale, distribuţia germenilor pe suport; cinetica formării depunerilor; alierea depunerilor; caracteristicile structurale ale depunerilor; caracteristicile electrofizice ale depunerilor epitaxiale.

Alexandrov, L. N. şi Rjanov, A. V., Neorgan. Materialî, **5**, nr. 4, apr. 1969, p. 652–672.

CHIMIA ORGANICA

Cercetări pentru determinarea agenţilor de alchilare. Se descrie o modificare de culoare a reacţie-agenţilor de alchilare cu 4-(4-nitrobenzil)-piridină (NBP)i Folosindu-se NBP şi percloratul său, în anumite condiţii de reacţie, se pot determina mai multe grupe de compuşi, ca de exemplu: derivaţi halogenaţi, esteri ai acizilor tari, lactone, epoxizi etc.
Metoda a fost experimentată la peste 200 de compuşi.

Druckrey, H., Arzneimittel-Forsch., **19**, iul. 1969, p. 1059–1072.

β-Cetovinilarea. Se descriu pe larg metodele de introducere în moleculele organice a grupării $R-CO-C(R') = CR''-$, metode prin care se obţin drept produşi principali vinilcetone β-substituite, cu multiple posibilităţi de utilizare în sinteza organică. Reacţiile de obţinere sînt clasificate după natura atomului la care se face cetovinilarea: crearea legăturii C–radicalul cetovinil, S–cetovinilarea, O–, P–, halogen-, Fe-, Co- cetovinilarea. Se discută principiile alegerii procedeului de cetovinilare, stereochimia şi mecanismul de reacţie, precum şi sinteza izomerilor geometrici ai β-clorvinilcetonelor şi determinarea configuraţiei şi conformaţiei lor.
Lucrarea are 300 referinţe bibliografice.

Rîbinskaia, M. I., Nesmeianov, A. N. şi Kocetkov, N. K., Usp. Him., **38**, nr. 6, iun. 1969, p. 961–1 008.

Aspecte cantitative ale adiţiei Michael catalizate bazic. Studii asupra efectului structurii şi mediului asupra vitezei de reacţie. S-au urmărit, sub aspect cantitativ, cinetica reacţilor acrilonitrilului şi metilvinilcetonei cu acetoacetatul de etil şi 2,4-pentandiona, cît şi a acrilonitrilului cu etanolul şi metanolul în soluţii bazice, luîndu-se ca parametrii concentraţia, temperatura şi compoziţia solventului. Se obţine o relaţie care leagă viteza observată de bazicitatea soluţiei şi cantitatea de anioni în soluţie.

Markisz, J. A. şi Gettler, J. D., Can. J. Chem. **47**, nr. 11, 1 iun. 1969, p. 1 965–1 979.

Metoxilarea electrochimică a vinileterilor: o nouă reacţie de dimerizare anodică. S-a stabilit că electroliza vinileterilor în metanol, folosindu-se un anod de platină şi un catod de nichel conduce la formarea produşilor 1,2-dimetoxilaţi (60–66%) şi a celor rezultaţi din dimerizarea, coadă–coadă a acetalilor succinaldehidei (20–22%). Se dropune un mecanism bazat pe radicali cationici intermediari.

Belleanu, B. şi An-Young, Y. K., Can. J. Chem., **47**, nr. 11, 1 iunie 1969, p. 2 117–2 121.

Diizocianaţii şi diizotiocianaţii acizilor fosfonici. Diclorurile acide ale acizilor fosfonici reacţionează cu cianatul de sodiu sau tiocianatul de potasiu pentru a forma diizocianaţi, — respectiv ditioizocianaţi, — ai acizilor fosfonici. Este descris modul de obţinere şi chimia acestor compuşi. Astfel, sub acţiunea trifluorurii de antimoniu asupra diizocianaţilor se formează fluorurile acide, — însoţite de mici cantităţi de difluoruri acide, — ale acizilor fosfonici respectivi. Diizocianaţii acizilor fosfonici reacţionează în mod normal, la ambele grupe izocianice cu alcooli, amine, fenilhidrazină acetonoximă, spre deosebire de diizotiocianaţi, care cer condiţii speciale.

Sînt descrişi un număr de opt izocianaţi noi de tip RPOXNCO (în care R = cloretil, vinil, etilvinileter, izopropil etc., iar X = NCO şi F) şi un număr de 17 compuşi de tip $RPO(NHCOX)_2$ (în care R = clor-etil, vinil, etilvinileter, izopropil etc., iar X = etoxi, izopropoxi, metoxi, radicali cu N etc.).

Ivanova, I. M., Mihailik, S. K. şi Derkaci, G. I., J. Obsc. Him., **39**, nr. 5, mai 1969, p. 1 037—1 041.

INDUSTRIE ORGANICĂ. COLORANŢI. MEDICAMENTE

Obţinerea alcoolilor din produşii intermediari de la fabricarea acizilor graşi sintetici. Se determină randamentul şi compoziţia alcoolilor formaţi la oxidarea parafinei (obţinută prin cristalizare extractivă, cu 0,2% aromatice, temperatura începutului distilării 280°C, 98% distilaţi la 350°C) în prezenţă de 0,1% bioxid de mangan. Oxidarea se face în două regimuri de temperatură: la 125°C, pînă ce indicele de aciditate atinge 7—8, şi apoi pînă la 107°C se scade cu 3 grade/h; la 130°C pînă la indice de aciditate 20, scăzînd cu aceeaşi viteză temperatura la 120°C. Oxidatul conţine 25—28% acizi graşi. În paralel se fac încercări cu amestec 1:2 cu nesaponificabile.

În primul regim se obţin alcooli cu următoarele caracteristici principale: indice de aciditate 0,3—0,5, indice de iod 2,1—2,8, indice de hidroxil (după fracţia culeasă la distilare) 193,4—298,0; în al doilea regim indice de aciditate 0, indice de iod 2,7—4,2, indice de hidroxil 198,1—300,7. Se separă trei fracţii: I (C_{10}—C_{14}, peste 70% alcooli primari), II (C_{15}—C_{18}, circa 90% alcooli secundari), III (C_{18}—C_{21}, 101% alcooli secundari). Totalul alcoolilor C_{10}—C_{20} reprezintă circa 50% greutate din acizi graşi distilaţi C_5—C_{20}.

Ilina, A. I., Percenko, A. A. şi Marcenko, M. A., Him. Promîsl., nr. 5, mai 1969, p. 335—337.

Relaţia între structura chimică şi acţiunea antimicrobiană la β-aminocetone. β-aminocetonele inhibează „in vitro" creşterea bacteriilor şi ciupercilor. În urma experimentării s-a stabilit că substituţia atomului de carbon din grupul carbonil sau a celui din poziţia alfa, printr-un radical fenil conduce nemijlocit la o bună activitate antimicrobiană.

Druckerey, H., Arzneimittel-Forsch., **19**, iul. 1969, p. 1 082—1 091

PETROCHIMIE

Influenţa impurităţilor în naftalina tehnică asupra oxidării ei la anhidridă ftalică. Naftalină distilată (conţinut 94,7%; impurităţi principale: 3,60% 2-metilnaftalină, 0,93% tionaften, 0,70% 1-metilnaftalină, 0,022% cenuşă, temperatură de cristalizare 77,0°C, indice de iod 0,78) şi probe îmbogăţite în metilnaftaline (conţinut 86,45 şi 90,26%; 2-metilnaftalină 7,85, respectiv 6,10%; 1-metilnaftalină 3,26 respectiv 2,00%; temperatură de cristalizare 72,8°C, respectiv 74,9°C) sînt supuse oxidării la anhidridă ftalică, în strat staţionar de catalizator de sulfat de vanadiu şi potasiu pe gel de silice, la 385—395°C, încărcare 35—40 g/l catalizator·h şi 38—40 g naftalină/m^3 aer. Se fac, de asemenea, încercări pentru stabilirea influenţei indolului, indenului şi benzonitrilului. Se dau date asupra randamentului şi purităţii anhidridei ftalice (în cazul naftalinei cristalizate randament în anhidridă ftalică este 87,9%, în anhidridă maleică 2,22%, în naftochinonă 1,28%) şi asupra compoziţiei răşinilor formate la oxidare.

Rusianova, N. D., Kostromin, A. S., Muliaeva, N. S., Evzelman, I. B., Alexeeva, T. A. şi Kruglikov, A. A., Him. Promîsl., nr. 5, mai 1969, p. 322—326.

SUBSTANŢE FITOFARMACEUTICE

Aerosoli cu insecticide şi substanţe de îndepărtare a insectelor. Se trec în revistă numeroasele insecticide dezvoltate în special pentru aerosoli, diferitele sinergisme, solvenţii, aditivii şi propulsanţii gazoşi. Se prezintă reţele cadru şi cele experimentate şi indicate în literatură.

Fahrmeir, A. O., Die Chem.-Techn. Industrie, **42**, nr. 15, 23 iul. 1969, p. 553—556.

CHIMIE ANALITICĂ

Determinarea rapidă a fluorului, A fost pusă la punct o nouă metodă rapidă pentru determinarea fluorului în diferite materii prime (concentrate, sterile, feldspaţi, roci). Metoda se bazează pe reacţia dintre acidul hexafluosilicic, pus la libertate din proba analizată, cu oxidul de argint:

$$SiF_6^{2-} + 2H^+ + 3Ag_2O + (n-1)H_2O \rightarrow 6F^- + 6Ag^+ + SiO_2 \cdot nH_2O$$

Argintul legat de fluor se titrează apoi cu o soluţie de sulfocianură de amoniu:

$$AgNO_3 + NH_4SCN \rightarrow NH_4NO_3 + AgSCN$$

Metoda permite dozarea unor conţinuturi pînă la 0,01% F în probe, este precisă şi poate fi efectuată în interval de 1 oră.

Fassler, A., Erzmetall, **22**, nr. 4, apr. 1969, p. 175—178.

Determinarea 4,6-dinitro-meta-xilenului în produsele de nitrare a meta-xilenului. În vederea efectuării determinării spectrofotometrice a 4,6-dinitro-meta-xilenului în produsele rezultate din procesul de nitrare a meta-xilenului s-a folosit reacţia de culoare datorită formării unui complex colorat între dinitroderivatul analizat şi un reactiv nucleofil în mediu alcalin. Coloraţii cu intensitate maximă s-au obţinut folosind pentru complexare dimetilformamida, intensitatea culorii varind conform legii lui Lambert-Beer. Fotometrarea se efectuază la 660 nm, eroarea relativă a determinărilor fiind de ± 4%. Durata unei determinări este de 20 minute.

Kaminski, A. I., Goltenzen, E. E. şi Ghitis, S. S., Zavodsc. Lab., **35**, nr. 6, iun. 1969, p. 662—664.

Metodă de analiză fazică cu iodat de potasiu pentru analiza amestecurilor de di- şi tetraiodură de germaniu. Pentru determinarea compoziţiei fazice a amestecurilor de diiodură de germaniu, tetraiodură de germaniu, germaniu metalic şi bioxid de germaniu a fost pusă la punct o nouă metodă de dozare, bazată pe oxidarea succesivă a germaniului bivalent şi a ionilor de iodură cu iodat de potasiu în mediu de acid clorhidric. Conţinutul total de germaniu „legat" se determină în mediu alcalin, după adăugarea unei soluţii de manitol, prin titrarea acidului manitogermanic format cu hidroxid de sodiu. Germaniul metalic se separă din soluţia prin filtrare. Durata unei determinări este de 1,5 ore.

Erorile medii ale determinărilor sînt: ± 0,26% pentru GeJ_2; ± 0,44% pentru GeJ_4; ± 0,67% pentru GeO_2.

Juravlev, G. I., Beskova, E. S. şi Lebedev, A. I., Zavodsc. Lab., **35**, nr. 6, iun. 1969, p. 655—657.

REVISTA DE CHIMIE, organ al Ministerului Industriei Chimice şi al Consiliului Naţional al Inginerilor şi Tehnicienilor din Republica Socialistă România (C.N.I.T.). Revista este editată de Centrul de documentare al industriei chimice şi petroliere. Redacţia: Bucureşti, Bd. N. Bălcescu nr. 16, Sectorul I, telefon 16.78.78. Abonamentele pentru biblioteci, cabinetele tehnice, individuale se pot achita în numerar sau în contul nostru de virament: Centrul de documentare al industriei chimice şi petroliere, telefon 14.72.10/176, Bd. N. Bălcescu nr. 16, cont 640—301—13, Banca Naţională a Republicii Socialiste România. Filiala Sector I, Bucureşti. Tarif pentru întreprinderi: lei 160 anual. Tarif pentru abonamentele individuale: lei 30 anual. Preţul unui exemplar: lei 8. Taxele poştale plătite în numerar conform aprobării D.G.P. nr. 10/50/1968.

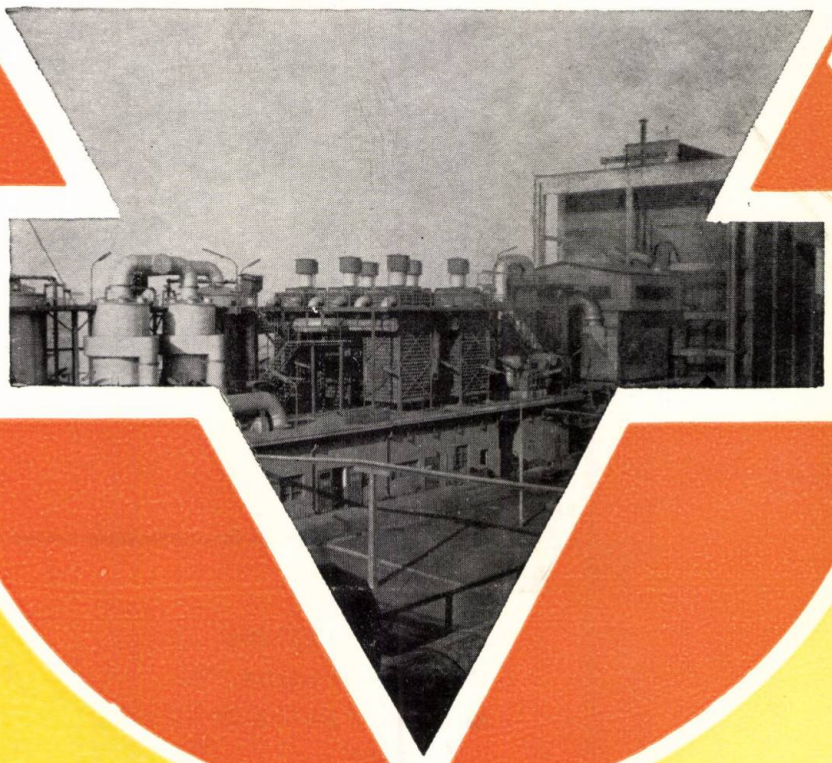
Tiparul executat la Întreprinderea poligrafică « ARTA GRAFICĂ », Calea Şerban Vodă nr. 133—135, Bucureşti

Index 43404

MŰSZAKI KÖNYVTÁR

NAVODARI

UZINA DE SUPERFOSFAȚI ȘI ACID SULFURIC



Produce:

PENTRU AGRICULTURĂ

- Superfosfat pulbere
- Superfosfat granulat

PENTRU INDUSTRIE

- Acid sulfuric tehnic
- Acid sulfuric fumans (Oleum 20%)
- Acid sulfuric reactiv
- Nămol selenios
- Cenuși de pirită cuprifere
- Cenuși de pirită cu 52% Fe
- Acid fluosilicic
- Fluorură de sodiu
- Fluorură de aluminiu tehnică
- Bioxid de siliciu coloidal
- Utilaj chimic

MARCA DEPUSĂ

USAS NAVODARI

PITEȘTI

Combinatul Petrochimic

PRODUCE

CLORURA DE CIANURIL

- Puritate, % min. 99,5
- Punct de topire, °C 145
- Reziduu pe sita de 0,1 mm, % max. 5
- Solubilitatea în acetonă (20 g/100 cm^3 la 20°C) totală

Datorită posibilității de înlocuire a celor trei atomi de clor prin substituienți diferiți, clorura de cianuril se utilizează mai cu seamă la fabricarea coloranților (verdele Chlorantin Solid, acil-amino-antrachinone) și ierbicidelor (clorazină, clordiaminotriazină, metoxid aminotriazină, metilmercapto-diaminotriazină).

Pentru informații suplimentare, serviciile noastre tehnice vă stau la dispoziție.

COMBINATUL PETROCHIMIC PITEȘTI

Șoseaua Giurgiului nr. 127 Județul Argeș
Telefon: 14150 Telex: 18236

Lacurile şi vopselele pot înfrumuseţa. Ele constituie totodată un mijloc de protecţie sigur şi de lungă durată. Rezistă la solicitări mari în condiţii climatice sau chimice deosebite. Răşinile(L_3)conferă vopselurilor şi lacurilor o rezistivitate remarcabilă

Răşina L_3 este o răşină cetonică (răşină metilciclohexanformaldehidică). Se întrebuinţează la fabricarea de lacuri incolore pe bază de ulei, răşini aldehidice, răşini epoxidesterice, la prepararea de nitrolacuri, de lacuri pe bază de clorcauciuc şi PVC ca şi pentru diferite vopseluri. Se caracterizează printr-o rezistenţă mare la lumină şi la intemperii.

Alte avantaje:

Strălucire deosebită, capacitate de umplere şi de şlefuire, aderenţă şi elasticitate îndelungată, luciu şi duritate mărită a lacurilor.

Pentru alte domenii de aplicare livrăm răşini L cu caracteristici corespunzătoare

Reprezentant: Chimimport, Bucureşti, Bd. Republicii 10 Telex: 184, 185 Telefon: 16.06.36

Expozant la tîrgurile din martie şi septembrie de la Leipzig, standul tehnic, VEB Leuna — Werke "Walter Ulbricht' 422 Leuna 3
Republica Democrată Germană

LEUNA

KUPONUL se decupează şi expediază.
Vă informăm amănunţit asupra răşinilor L

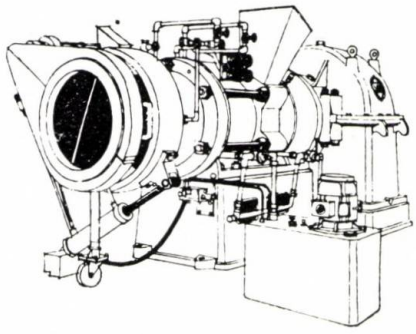
Firma .....
Secţia .....
Numele .....
Localitatea .....
Strada .....

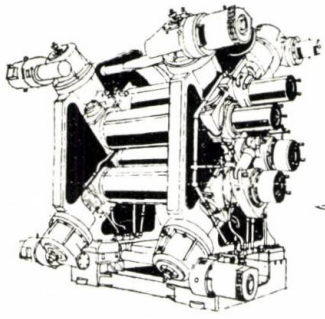
Către VEB Leuna — Werke "Walter Ulbricht" 422 Leuna 3
Republica Democrată Germană.

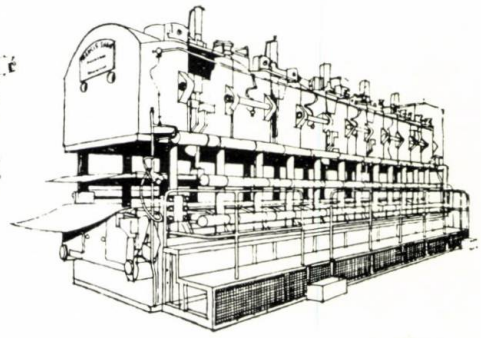
SHAW

Mobilizați forța Shaw în serviciul dvs.

Indelungata noastră experienţă în domeniul proiectării şi fabricării utilajului folosit de industria cauciucului şi maselor plastice ne permite să întreprindem construcţia de uzine întregi, inclusiv instalarea şi darea lor în exploatare. Aceste ample servicii "Francis Shaw" sînt oferite în orice parte a lumii

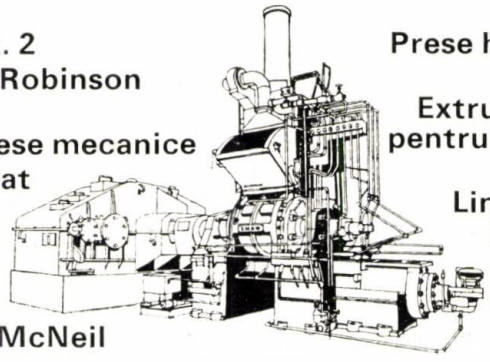






GAMA DE MAŞINI "SHAW" STANDARDIZATE—CUPRINDE:

Malaxorul Shaw Mk. 2
Mori şi Calandre Shaw-Robinson
Prese pentru conducte şi pentru piese mecanice
Maşina automată de ambalat în saci Bag-O-Matic Shaw McNeil
Roto-vulcanizatoarea Shaw-Boston
Roto-mulatoarea Shaw-McNeil



Prese hidraulice şi cu bandă Francis Shaw
Extrudere Francis Shaw pentru cauciuc cu regim greu de lucru
Linii complete de producţie Francis Shaw

DEPARTAMENTUL NOSTRU SPECIAL DE PROIECTARE este la dispoziţia clienţilor pentru coordonarea proiectelor integrate cuprinzînd maşini ale grupului de firma Francis Shaw cu echipamentul aferent de manipularea materialelor. Tehnologie avansată folosind comenzi electronice şi garanţii de randament pot fi oferite pentru produse specifice.

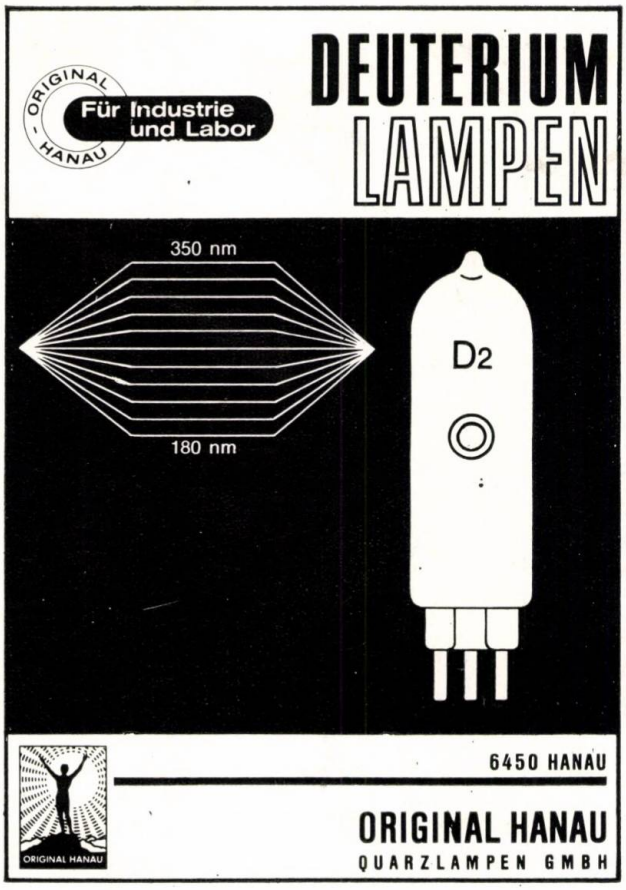
PUBLICOM

Francis Shaw

Ingineri ai Industriei cauciucului şi materialelor plastice

Orice cereri de informaţii se vor adresa la:
FRANCIS SHAW and COMPANY LIMITED
Group Sales Office: Manchester, Anglia.
Telegrame: Calender Manchester. Telefon: 061-223 1313
Birouri la Londra, Birmingham şi în Canada.
Agenţi şi deţinători de licenţe de fabricare în toate părţile lumii.

P.9020



PENTRU INDUSTRIE
ȘI LABORATOARE

LĂMPI DEUTERIUM

Lămpi Deuterium
pentru spectroscopii UV
Capacitatea de 30 W pînă la 150 W
Mare stabilitate,
intensitate înaltă,
durată lungă de funcţionare

Vă rugăm cereţi prospectele noastre detaliate

REPUBLICA FEDERALĂ A GERMANIEI
6450 H A N A U

„Service" şi asistenţă tehnică oferim în ţară

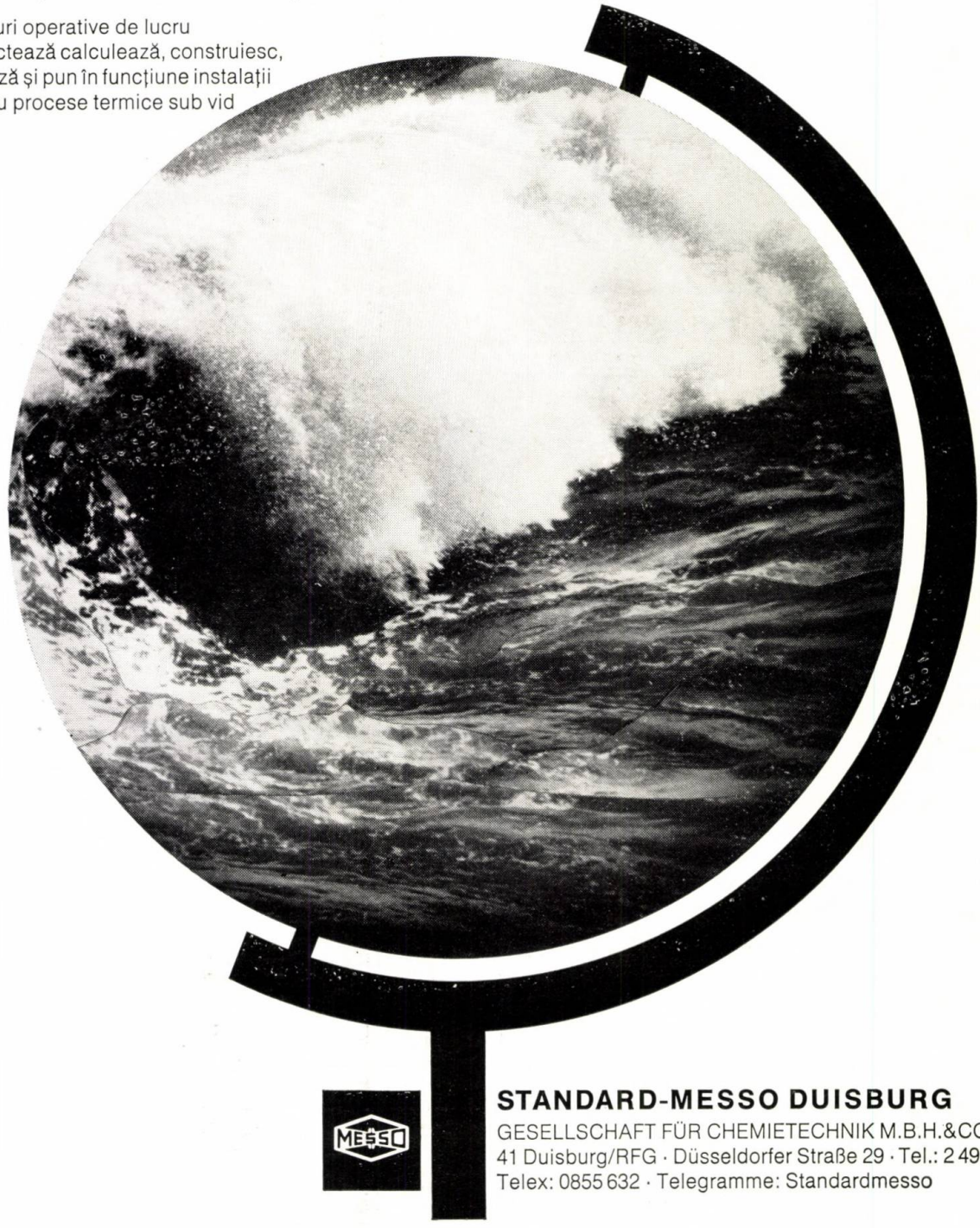
PUBLICOM

Din 40 tone apă de mare poate fi extrasă o tonă de sare

Pretutindeni pe glob creşte consumul de sare. Cresc pretenţiile în ceea ce priveşte gradul de puritate deoarece sarea de bucătărie este întrebuinţată în tot mai mare măsură şi de alte ramuri industriale (de exemplu la electroliza clorurii de potasiu). In perspectivă, aceste exigente vor putea fi satisfăcute numai cu ajutorul unor instalaţii moderne pentru rafinarea sării de bucătărie. Asemenea instalaţii sînt construite de către MESSO. Messo construieşte de asemenea instalaţii în care se prelucrează nu numai apa de mare ci şi soluţii concentrate de sare brută şi sare gemă, precum şi instalaţii pentru recuperarea apei evaporate în formă de apă dulce.

Specialiştii firmei STANDARD-MESSO contribuie prin acordarea de ajutor tehnic, la soluţionarea problemelor specifice în toate ţările lumii

Grupuri operative de lucru proiectează calculează, construiesc, livrează şi pun în funcţiune instalaţii pentru procese termice sub vid



STANDARD-MESSO DUISBURG
GESELLSCHAFT FÜR CHEMIETECHNIK M.B.H.&CO.
41 Duisburg/RFG · Düsseldorfer Straße 29 · Tel.: 2 49 06
Telex: 0855 632 · Telegramme: Standardmesso

PUBLICOM

MŰSZAKI DOKUMENTÁCIÓS 1883

RHÔNE — POULENC

roduce peste 3000 de produse chimice inte-esînd cele mai variate sectoare ale industriei
Ele pot fi clasificate astfel:

- Produse chimice organice şi minerale pentru industrie
- Produse organice intermediare
- Materii prime pentru industria farmaceutică
- Hidrocarburi aromatice de sinteză
- Produse pentru protecţia culturilor
- Siliconi *Rhodorsil*
- Acetat de celuloză *Rhodoid*
- Răşini vinilice — *Rhodopas* — *Rhodoviol* — *Rhovinal*, răşini poliamidice, răşini poliuretanice Scurane

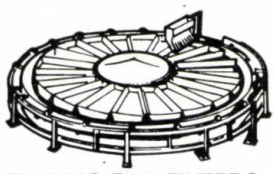
Laboratoarele de cercetări şi aplicaţii, pre-m şi serviciile comerciale ale firmei *RHÔNE OULENC* stau la dispoziţia dvs. pentru a vă uta să alegeţi şi să aplicaţi soluţia cea mai potrivită.

ISCE CHIMIMPORT
Bucureşti—România
Bd. Republicii 10
Tel. 16.06.36

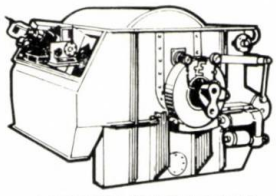
va trimite toate cererile de documentaţie mostre, pe care veţi binevoi a i le adresa.

RP RHÔNE-POULENC
RHÔNE-POULENC
PARIS / FRANCE

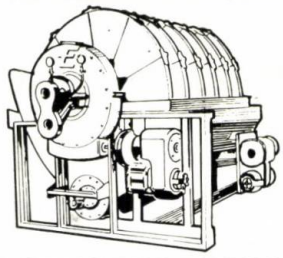
BLICOM



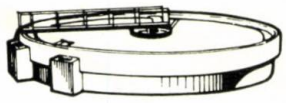
TILTING PAN FILTERS



PRECOAT FILTERS



AGIDISC-DISC FILTERS



CLARIFIERS

Filtre-taler, basculant; Filtre cu strat filtrant; Filtre cu discuri ogidisc; Dispozitive de limpezit.

EIMCO în Europa

Fruntașă pe plan mondial în domeniul echipamentului pentru separarea substanțelor solide de lichide,

VĂ OFERĂ:

—o gamă largă de echipamente necesare limpezirii sedimentării și filtrării continue cu vacuum, adecvate oricărui procedeu;

—o experiență acumulată, timp de mai bine de o jumătate de secol, în întreaga lume;

—posibilitatea de a vă procura aceste produse din orice țară.

FRANCE
EIMCO (FRANCE)
2, Rue de Clichy
Paris 9e
Paris 874 69 47

GERMANY
EIMCO G.m.b.H.
Dusseldorf
Berliner Allee 23
Dusseldorf 84614

ITALY
EIMCO INDUSTRIALE S.p.A.
20067 Tribiano
Milan
Milan 9064 2341

UNITED KINGDOM
EIMCO (Great Britain) LTD.
Station Road
St Neots Hunts
St Neots 3461

MŰSZAKI KÖNYVTÁR ÉS DOKUMENTÁCIÓS KÖZPONT 1883

Cumpăraţi ani de experienţă cu fiecare spectrofotometru de absorbţie atomică, Perkin-Elmer

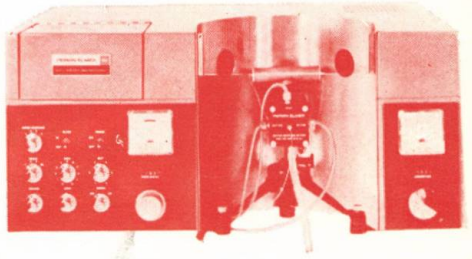
Alegeţi Modelul 290, care la un preţ redus, prezintă performanţe excepţionale şi înlesneşte citirea directă a unităţilor de concentraţie. Simplitatea mînuirii îl face ideal atît pentru operaţiunile curente, cît şi pentru cercetările ştiinţifice.
Puteţi alege, de asemenea, Modelul 303 cu rază dublă, care prezintă o stabilitate excepţională şi limite de precizie şi detecţie incomparabile. Ambele instrumente automatizate, permit luarea continuă de probe multiple, cu înregistrarea sau imprimarea citirilor.

Instrumente Perkin — Elmer:
Spectrofotometre cu raze infraroşii, ultra violete, fluorescenţă şi absorbţie atomică cromatografe cu gaz şi lichid, spectropolarimetre, analizoare elementare şi termice, spectrometre de masă şi NMR.

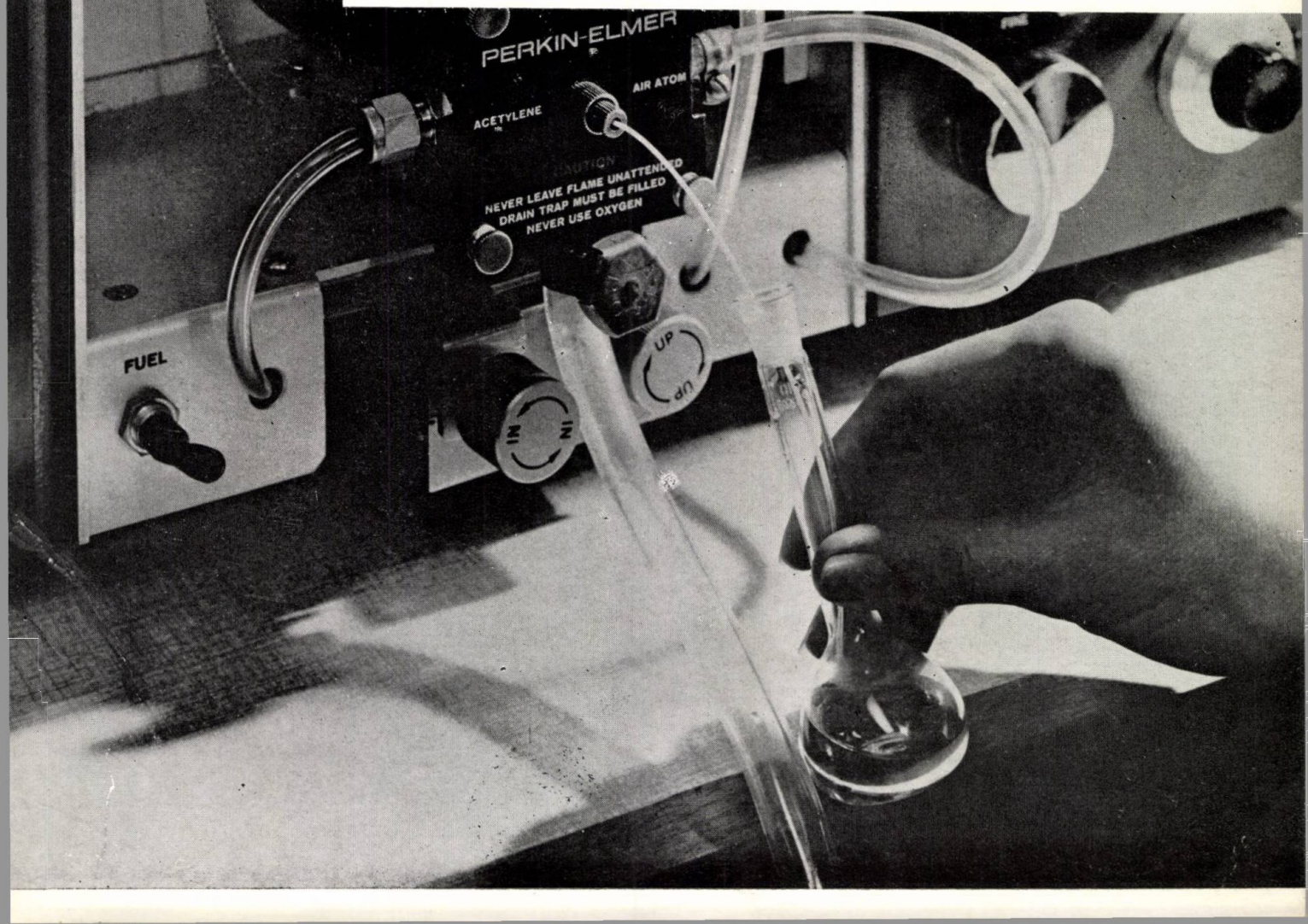
Alegînd oricare din aceste instrumente, veţi cumpăra ani de experienţă acumulată în practica absorbţiei atomice, cea mai completă experienţă privitoare la metodele analitice, precum şi metoda de absorbţie atomică Perkin-Elmer.

Informaţii suplimentare se pot obţine prin:

PERKIN — ELMER AG
Dufourstrasse 90, 8008 Zürich
Telefon 051 4746 50 Telex : 53970.



PERKIN-ELMER
PUBLICOM



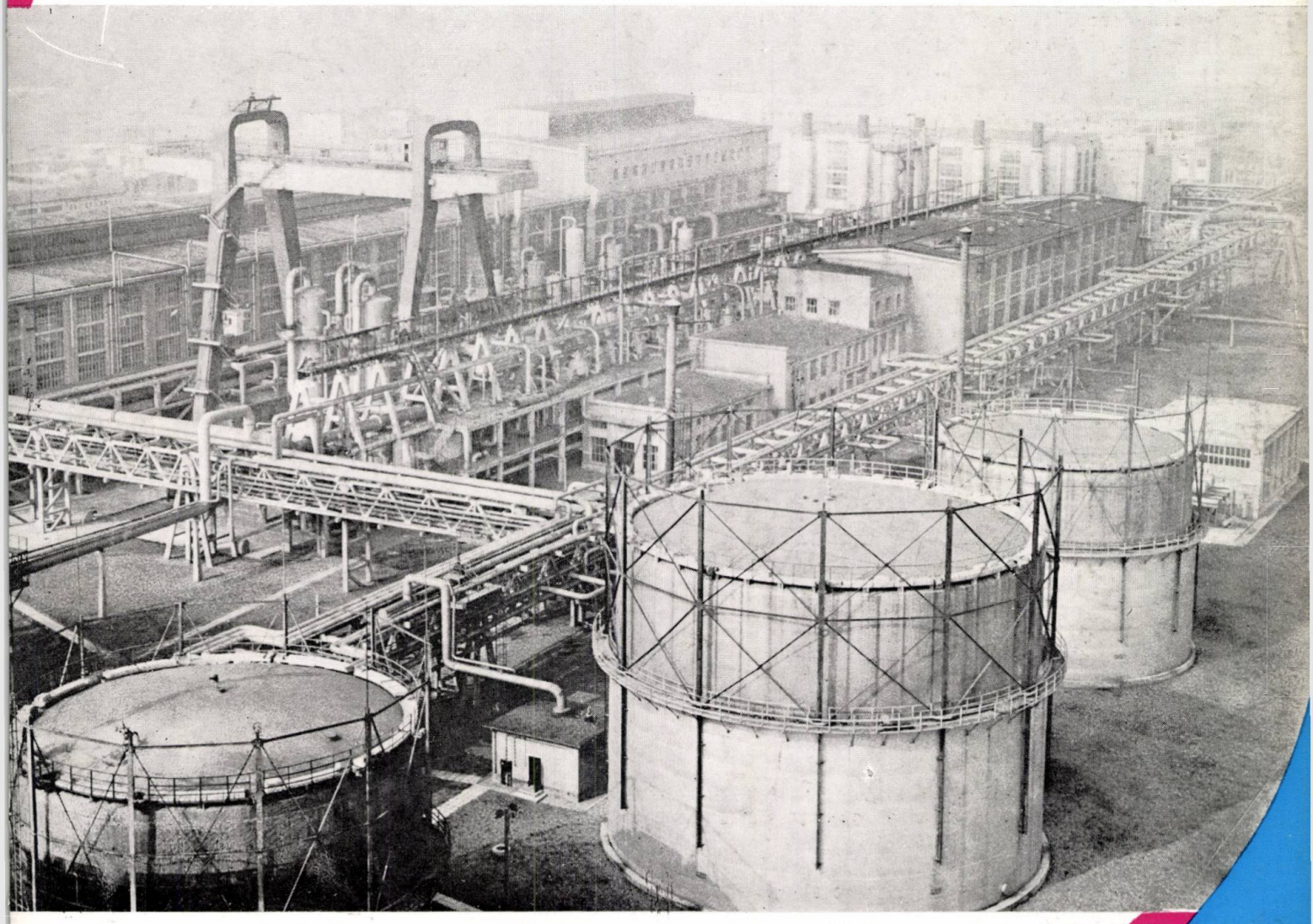
SNIA
AEROSOL
INSTALAȚII COMPLETE
MAȘINI SPECIALE
BUTELII / SUPAPE / ÎNCĂRCĂTURI
SNIA VISCOSA
DIVISIONE MECCANICA
MILANO

INDUSTRIALEXPORT

București

Bietet und liefert auf Bestellung KOMPLETTE CHEMIE-ANLAGEN für die Industrie der organischen und anorganischen Chemie und die Nichteisenmetallurgie, nach eigenen Entwürfen oder im Zusammenwirken mit Firmen, die über entsprechende Lizenzen verfügen.
Das Liefer— und Serviceprogramm des Aussenhandelsunternehmens

Gabriel Péri, 2
Telefon:
International : 116
Telex : 214
Telegramme : INDEXPORT



INDUSTRIALEXPORT für Chemieanlagen umfasst:

— Forschungsarbeiten und Standortstudien.
— Entwicklung und know—how.
— Technischen Beistand bei der Montage und Inbetriebsetzung, sowie Ausbildung des Bedienungspersonals in gleichspartigen Betrieben in Rumänien.
— Notwendige Anlagen, Ausrüstungen, Maschinen und Apparate für die Erstellung und Inbetriebsetzung der Anlagen auf dem Niveau der garantierten Parameter.

Eine Anschrifft, die aus Ihrem Adressbuch nicht fehlen darf.

INDUSTRIALEXPORT

UZINA DE ALUMINA ORADEA

PRODUCE:

ALUMINĂ CALCINATĂ AVÎND URMĂTOARELE CARACTERISTICI:

- pulbere de culoare albă
- conținut în Al_2O_3 99—99,2
- conținut în Na_2O lavabil 0,1%
- conținut în Na_2O total 0,4—0,6%
- conținut în SiO_2 0,02—0,03%
- conținut în Fe_2O_3 0,02—1,03%
- pierderi la calcinare la 1 100°C 0,1%
- densitate aparentă 0,65—0,75 g/cm³
- unghiul de taluz natural 50—55°
- conținut de α-Al_2O_3 85—99%
- diametrul mediu al particulelor 30—35 microni

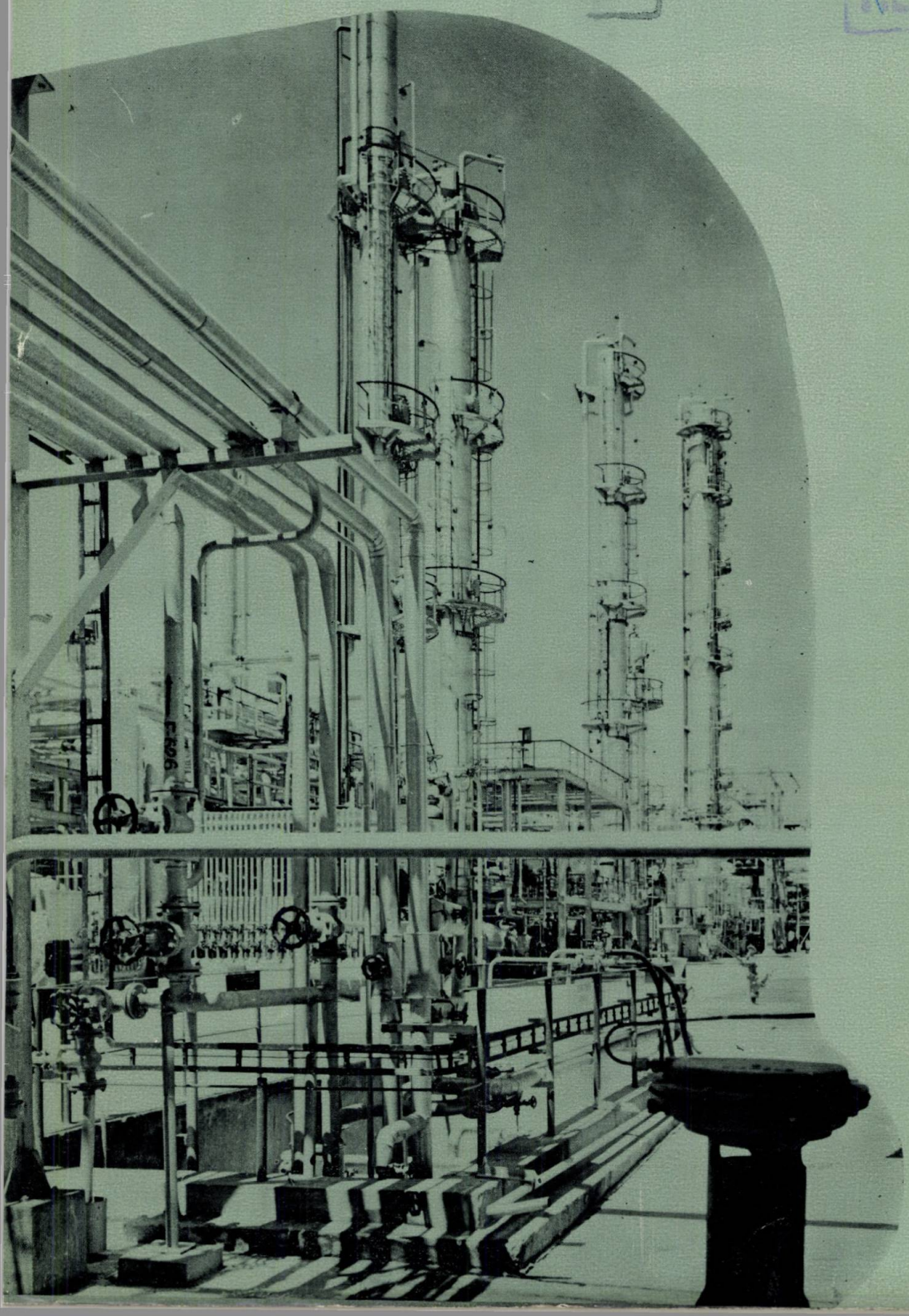
ALUMINĂ HIDRATATĂ (HIDROXIDUL DE ALUMINIU) AVÎND URMĂTOARELE CARACTERISTICI:

- aspect pulverulent, de culoare alb-rozaliu
- conținut în Al_2O_3 64—65%
- pierderi la calcinare pînă la 1 100°C 34—34,5%
- conținut în Na_2O lavabil sub 0,1%
- conținut în Na_2O total 0,2—0,3%
- conținut în SiO_2 0,01—0,015%
- conținut în Fe_2O_3 0,01—0,015%
- umiditate 8—10%
- diametrul mediu al particulelor 35—40 microni

E 1446
04

REVISTA DE CHIMIE

R
RETRĂLVA



DECEMBRIE 1969
Vol. 20 p. 713—784
BUCUREȘTI
ROMÂNIA
12

Produsele noastre se fabrică în instalaţii moderne cu cele mai pure materii prime şi pot satisface cele mai exigente cerinţe în aplicarea la sistemul dvs. de vopsire.

UZINA **Policolor** BUCUREŞTI

Bd. Ion Şulea nr. 309, ✧ Sectorul IV. ✧ Telefon 22.02.20. ✧ Telex: 456

PRODUCE:

(după licenţa STOLL)

- **GRUNDURI SOLUBILE ÎN APĂ**, Aplicabile prin procedeul: — imersie — flow-coating — stropire
- **EMAILURI CU USCARE LA CUPTOR**
  — Pentru acoperirea suprafeţelor metalice, autoturisme, electromotoare, aparate de uz casnic, autobuze, autocamioane, autoturisme etc.
- **VOPSELE PENTRU CONSTRUCŢII**
  — Pentru finisarea construcţiilor de zidărie în interior şi exterior.
- **RĂŞINI POLIESTERICE NESATURATE**
  — Pentru lacuri de mobilă şi pentru prelucrare în industria maselor plastice.

CERNELURI

POLIGRAFICE

(după licenţa)

LORILLEUX-LEFRANC

Nr. 12
DECEMBRIE
VOL. 20
1 9 6 9

REVISTA DE CHIMIE

ORGAN AL MINISTERULUI
INDUSTRIEI CHIMICE
ŞI AL CONSILIULUI NAŢIONAL
AL INGINERILOR ŞI TEHNICIENILOR
DIN REPUBLICA SOCIALISTĂ ROMÂNIA

Cuprins

C. ANDREI, V. PĂRĂUŞANU şi TR. VULPE 713—716 Obţinerea acidului tereftalic prin desproporţionarea benzoatului de potasiu

H. SANIELEVICI, J. REICHEL şi L. FLORU 717—727 Noi coloranţi derivaţi ai acidului bromaminic. I. Sinteza lor

D. ZĂVOIANU 729—732 Cercetări asupra hidrolizei nitrililor. Hidroliza alcalină a unor nitrili terţiari derivaţi de la propilfenilacetonitril

O. MAIOR 733—734 Derivaţi din clasa fenoxatiinei. Sinteza şi proprietăţile fenoxatiin 10,10-dibromurii

I. ATANASIU şi D. CONSTANTINESCU 735—738 Contribuţii la procesul de oxidare electrochimică a metanolului pe electrozi de platină lucioasă

I. BARBU, C. MANEA, P. TOMESCU, E. FALK şi P. GOGA 739—743 Producerea şi folosirea cocsului brichete electrometalurgic la fabricarea carbidului

R. RUSSU 745—748 Consideraţii asupra schimbului de ioni în site moleculare cristaline. I. Stabilirea unui model matematic

L. BADEA şi GH. IVĂNUŞ 749—754 Model matematic pentru programarea liniară a fluxului de materiale dintr-o instalaţie de glicoli

Fr. A. GOTHARD, C. IACOB şi G. BRASAT 755—756 Relaţii de echilibru în sisteme bifazice formate din acrilonitril, acetat de vinil, apă, acetaldehidă şi acetonă

R. BELCHER 757—760 Aplicaţiile unor reacţii în două faze în chimia analitică

V. ILIE, M. OPREA şi G. BAIULESCU 761—764 Utilizarea unui schimbător de ioni lichid ca fază staţionară în cromatografia de gaze

D. STEJARU, R. POPESCU şi N. MOŞESCU 765—767 Analiza uleiurilor minerale prin cromatografia de eluţie solid-lichid

SCURTE COMUNICĂRI

GR. TEODORESCU şi A. DINESCU: *Metode de determimare a novocainei* 727

E. VĂRZARU: *Dozarea oxigenului activ în spineli de aluminiu* 764

CRONICĂ
768

AM REŢINUT PENTRU DUMNEAVOASTRĂ
770

DOCUMENTARE
775

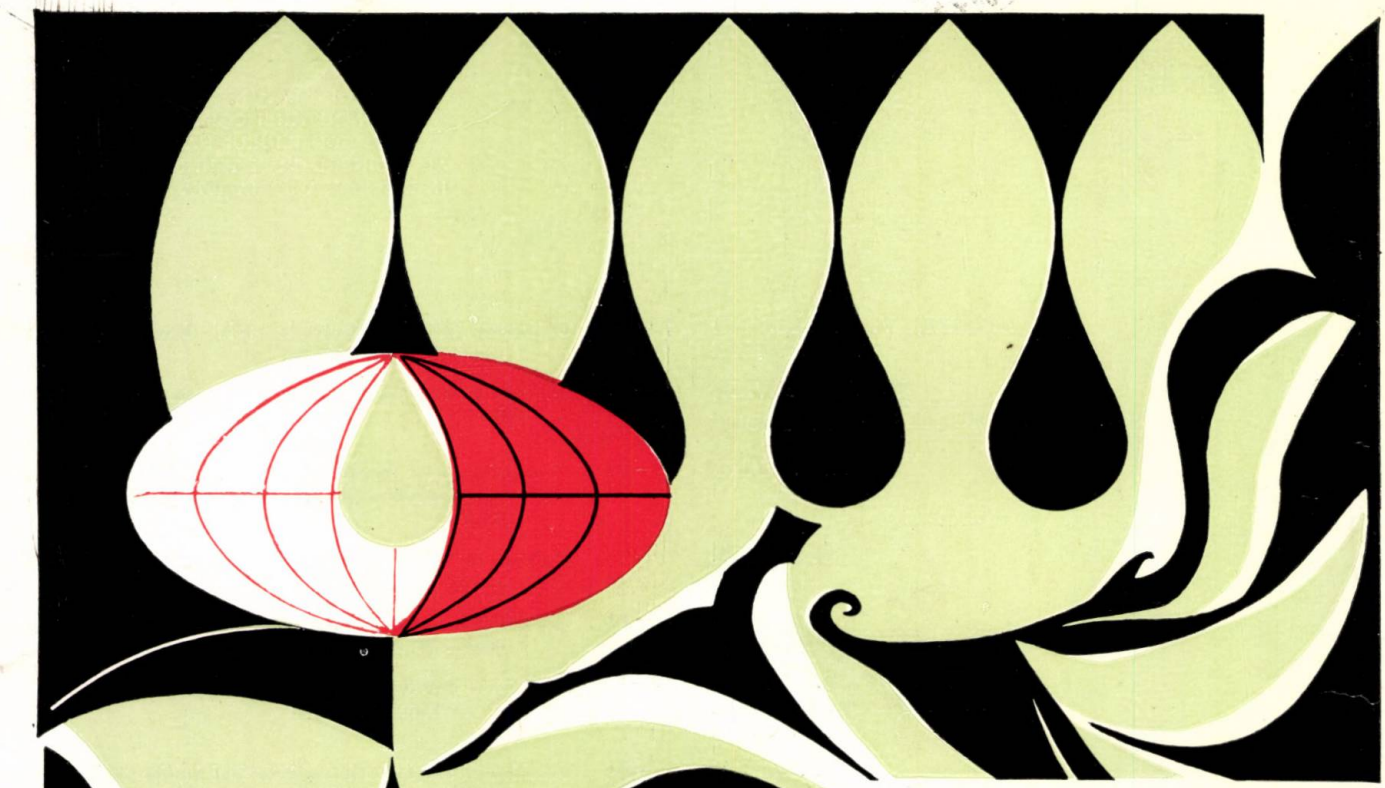
RECENZII
744

COMITETUL DE REDACŢIE AL REVISTEI DE CHIMIE

Dr. ing. I. Moldovan, redactor responsabil, ing. Edith Beral, prof. dr. docent ing. E. Bratu, membru corespondent al Academiei Republicii Socialiste România, Laureat al Premiului de Stat, conf. ing. A. Constantinescu, ing. F. Cuiban, ing. A. Diaconescu, acad. prof. dr. C. Drăgulescu, ing. D. Goidea, ing. G. Manolescu, acad. prof. dr. docent ing. C. D. Neniţescu, Laureat al Premiului de Stat, prof. dr. docent I. V. Nicolescu, ing. P. Olteanu, ing. B. Roşca, prof. dr. docent ing. G. C. Suciu, membru corespondent al Academiei Republicii Socialiste România, Laureat al Premiului de Stat, ing. I. Velea, prof. dr. docent ing. M. Zapan

Redactor
ing. Nelia Mihăilă

Fotografia de pe copertă reprezintă o vedere parţială de la Combinatul Petrochimic — Piteşti



INORGANIC SUBSTANCES: caustic soda, soda ash, calcium carbide, ammonium bicarbonate, calcium chloride, aluminium chloride, auminium sulphate, sodium tripolyphosphate, tribasic lead sulphate, borax, sodium hexametaphosphate, trisodium phosphate

SOLVENTS: acetone, methanol, trichloroethylene, butanol, isobutanol

INTERMEDIATES FOR THE ORGANIC SYNTHESIS INDUSTRY: aniline, betanaphthol, synthetic phenol, salicylic acid, caprolactam, urea, acrylonitrile, dimethylterephtalate, 2-ethylhexanol, cyanuric chloride

ORGANIC ACIDS: formic acid, acetic acid, oxalic acid

ORGANIC DYESTUFFS: for the textile, leather and paper industry

SYNTHETIC RUBBERS AND CARBAN BLACKS: CAROM ® synthetic rubber (butadiene styrene type) carbon blacks CARBOMET S (MPC) FURNAL R 300 (FF), REBONEX-H (HAF)

CHIMIMPORT BUCUREȘTI

CHIMIMPORT

Bucarest—Romania 10, Republicii Blvd.—
P.O.B. 525 Telex: 184, 185; Telephone 16.06.36
Cables: CHIMIMPORT — Bucharest

CONTENTS

C. ANDREI, V. PĂRĂUȘANU, TR. VULPE

The obtention of terephtalic acid by potassium benzoate disproportioning 713

H. SANIELEVICI, J. REICHEL, L. FLORU

New dyestuffs derivates of the bromaminic acid. I. The synthesis of some new dyestufss derivates of the bromaminic acid 717

D. ZĂVOIANU

Researches concerning the nitrile hydrolysis. The alkaline hydrolysis of some tertiary nitriles derived from propylphenylacetonitriles 729

O. MAIOR

Derivates from the phenoxatiin class. Synthesis and properties of phenoxatiin 10,10 dibromide 733

I. ATANASIU, D. CONSTANTINESCU

Contribution to the electrochemical oxidation process of methanol on glossy platinum electrodes 735

I. BARBU, C. MANEA, P. TOMESCU, E. FALK, P. GOGA

The production and utilization of the electrometallurgical briquette coke in carbide fabrication 739

R. RUSSU

Considerations concerning the ion exchange in cristalline molecular sieves. I. Establishment of a mathematical model 745

L. BADEA, GH. IVĂNUȘ

A mathematical model for the linear programming of the material flow in a glycol installation 749

FR. A. GOTHARD, C. IACOB, G. BRASAT

Equilibrium relations in the biphasic systems formed of acrylonitrile, vinyl acetate, water, acidaldyehyde and acetone 755

R. BELCHER

The applications of certain two-phase reactions in the analytical chemistry 757

V. ILIE, M. OPREA, G. BAIULESCU

The utilization of a liquid ion exchanger as a stationary phase in gas chromatography 761

D. STEJARU, R. POPESCU, N. MOȘESCU

The analysis of oils by solid-liquid elution chromatography 765

BRIEF REPORTS

GR. TEODORESCU, A. DINESCU

Novocain determination methods.. 727

E. VĂRZARU

Determination of active oxigen in aluminium spinels 764

C. Andrei, V. Părăușanu, Tr. Vulpe: **The obtention of terephtalic acid by potassium benzoate disproportioning**

The results obtained from laboratory studies concerning the potassium benzoate disproportioning process are given. The influence on terephtalic acid yield of the main factors such as reaction temperature, reaction time, nature and pressure of the protection gas, nature of the catalyst and reactor type is pointed out and the optimum existence fields of the values of studied parameters are delimited.

Rev. Chim. **20**, 1969, nr. 12, p. 713
D.C. 547.584

D. Zăvoianu: **Researches concerning the nitrile hydrolysis. The alkaline hydrolysis of some tertiary nitriles derived from the propylphenylacetonitriles**

The reactivity of some tertiary nitriles derived from the propylphenylacetonitrile has been studied and the speed constants in the alkaline hydrolysis reaction as well as the activation parameters have been determined. The values obtained allowed to establish the different steric and inductive effects which influence the variation of activation enthropy and enthalpy. Each radical linked in alpha position to the reaction center exerts a certain influence which is due to the special conformation in the space adopted in the transition state of the alkaline hydrolysis reaction.

Rev. Chim. **20**, 1969, nr. 12, p. 729
D.C. 542.938:547.339.2

I. Atanasiu, D. Constantinescu: **Contribution to the electrochemical oxidation process of methanol on glossy platinum electrodes**

The electrochemical oxidation process of methanol on glossy platinum electrodes by the potentiodynamic method has been studied. The conditions in which methanol oxidation takes place with maximum intensity have been established on the basis of the data obtained. The influence of the intermediary products (HCOOH, CO_2) on the anodic process has also been studied. The results obtained have been interpreted in the light of the possibility of using methanol in combustion piles.

Rev. Chim. **20**, 1969, nr. 12, p. 735
D.C. 547.261:542.943

R. Russu: **Considerations concerning the ion exchange in cristalline molecular sieves. I. Establishment of a mathematical model**

After reviewing the literature informations concerning the parameters of the operation of ion exchange in molecular sieves, operation performed for modifying the spore size and preparing the catalysts, the author suggests a mathematical model considering 4 independent variables conditioning the exchange yield. After experimentation in the conditions followed, the model is reduced to 2 variables with significant effect. The experimental results agreed with the calculated model.

Rev. Chim. **20**, 1969, nr. 12, p. 745
D.C. 661.183.123:661.183.6

L. Badea, Gh. Ivănuș: **A mathematical model for the linear programming of the material flow in a glycol installation**

The paper discusses the way of working out a mathematical model for optimizing the material flow in a glycol installation by means of the dynamic programming.
It has been considered that the installation consists of four stages, each stage representing in fact a manufacturing stage. The objective function, the restrictions of the material and capacity balance have been astablished for each stage and on this basis, the mathematical model for optimizing the material flow in the whole installation has been obtained. A calculus example is included, the basic solution being obtained by means of an electronic computer.

Rev. Chim. **20**, 1969, nr. 12, p. 749
D.C. 65.012.122:547.421.2

Fr. A. Gothard, C. Iacob, C. Brasat: **Equilibrium relations in biphasic systems formed of acrylonitrile, vinyl acetate, acetaldehyde and acetone**

In the light of the results obtained from the equilibrium study liquid-liquid and liquid-vapours in the system vinyl acetate-acrylonitrile-water, some studies have been carried out concerning the relative volatilities and the distribution coefficients of acetaldehyde and acetone in the biphasic systems occurring at the purification of the mixture of vinyl acetate and acrylonitrile, of acetone and acetaldehyde by rectification and water extraction. The solubility of monomers in aqueous phases containing acetaldehyde and acetone, at ordinary temperature, has also been studied.

Rev. Chim. **20**, 1969, nr. 12, p. 755
D.C. 541.123.2

СОДЕРЖАНИЕ

К. АНДРЕЙ, В. ПЭРЭУШАНУ, ТР. ВУЛПЕ
Получение терефталовой кислоты путем диспропорционирования бензоата калия 713

Х. САНИЕЛЕВИЧ, Ж. РЕЙХЕЛ, Л. ФЛОРУ:
Новые производные красители бромаминовой кислоты. I. Синтез ряда производных красителей бромаминовой кислоты 717

Д. ЗЭВОЯНУ
Исследование гидролиза нитрилов. Щелочный гидролиз ряда третичных производных нитрилов из пропилфенилацетонитрила 729

О. МАЙОР
Производные из класса феноксатиина. Синтез и свойства феноксатиина 10, 10 дибромуры..... 733

И. АТАНАСИУ, Д. КОНСТАНТИНЕСКУ
К вопросу о процессе электрохимического окисления метанола на блестяще платиновых электродах..... 735

И. БАРБУ, К. МАНЯ, П. ТОМЕСКУ, Е. ФАЛК, П. ГОГА
Производство и использование брикетированного электрометаллургического кокса при производстве карбида 739

Р. РУССУ
В связи с обменом ионов на молекулярных прозрачных ситах. I. Составление математической модели 745

Л. БАДЯ, Г. ИВЭНУШ
Математическая модель для линейного программирования потока материалов в гликолевой установке 749

ФР. А. ГОТАРД, К. ЯКОБ, Г. БРАСАТ
Отношения равновесия в бифазных системах состоящих из акрилонитрила, винил-ацетата, воды, ацеталдегида и ацетона 755

Р. БЕЛЧЕР
Применение двухфазовых реакции в аналитическои химии 757

В. ИЛИЕ, Н. ОПРЯ Г. БАЮЛЕСКУ
Применение жидкого ионообменника в качестве стационарной фазы в газовой хроматографии .. 761

Д. СТЕЖАРУ, Р. ПОПЕСКУ, Н. МОШЕСКУ
Анализ масел путем хроматографии элюции твердое тело-жидкость 765

КРАТКИЕ СООБЩЕНИЯ

ГР. ТЕОДОРЕСКУ, А. ДИНЕСКУ
Методы определения новокаина 727

Е. ВЭРЗАРУ
Дозирование активного кислорода в алюминиевых шпинелях 764

К. Андрей, В. Пэрэушану, ТР. Вулпе: **Получение терефталавой кислоты путем диспропорционирования бензоата калия.**

Приводятся результаты полученные при лабораторном изучении процесса диспропорционирования бензоата калия. Выявляют влияние основных факторов на выход терефталовой кислоты; температура реакции, продолжительность реакции, природа и давление защитного газа, род катализатора и тип реактора, разграничивая оптимальные области существования величин изучаемых параметров.
Rev. Chim. **20**, 1969, nr. 12, p. 713
Д.К. 547.584.

Д. Зэвояну: **Исследование гидролиза нитрилов. Шелочный гидролиз ряда третичных производных нитрилов из пропилфенилацетонитрила.**

Изучается реактивность ряда третичных производных нитрилов из пропилфенилацетонитриа определяя константы скорости в реакции щелочного гидролиза, а также и параметры активации. Из полученных величин выявляют различные стерические или индуктивные результаты, которые влияют на изменение энтропии активации и энталпии активации. Каждый радикал связанный в позиции альфа по сравнению с центром реакции производит определенное влияние, которое обуславливается специальной конформацией в пространстве которую он принимает в переходном состоянии реакции щелочного гидролиза.
Rev. Chim. **20**, 1969, nr. 12, p. 729
Д.К. 542.938:547.339.2

И. Атанасиу, Д. Константинеску: **К вопросу о процессе электрохимического окисления метанола на блестяще платиновых электродах.**

Изучали процесс электрохимического окисления метанола на электродах из блестящей платины потенцио-диамическим методом. На основании полученных данных установнли условия при которых окисление метанола проходит с максимальной интенсивностью. Исследовали также влияние промежуточных продуктов (HCOOH, CO_2) на анодный процесс. Полученные результаты интерпретировали в призме возможности применения метанола для элементов сгорания
Rev. Chim. **20**, 1969, nr. 12, p. 735
Д.К. 547.261:542.943

Р. Руссу: **В связи с обменом ионов на молекулярных прозрачных ситах. I Составление математической модели.**

После обозрения литературных информаций, касающихся параметров операции обмена ионов в молекулярных ситах, операции проводимых для изменения размеров пор или приготовления катализаторов, предлагают математическую модель, принимая во внимание 4 независимые переменные которые обуславливают выход обмена. После испытания в наблюдаемых условия, модель приходит к двум переменным с многозначительным результатом. Опытные результаты проверили расчитанную модель.
Rev. Chim. **20**, 1969, nr. 12, p. 745
Д.К. 661.183.123.661.183.6

Л. Бадя, Г. Ивэнуш: **Математическая модель для линейного программирования потока материалов в гликолевой установке.**

В статье обсуждается способ составления математической модели для оптимизации потока материалов в гликолевой установке, при помощи динамического программирования. Полагают, что установка состоит из четырех стадий из которых каждая представляет фазу производства. Для каждой стадии установили функцию-объектив, ограничения баланса материалов и мощности, и на основании их получили математическую модель для оптимизации потока материалов для всей установки. Приводят пример расчета, а основное решение получается при помощи электронного счетчика.
Rev. Chim. **20**, 1969, nr. 12, p. 749
Д. К. 65.012.122:547.412.2

ФР. А. Готард, К. Якоб, Г. Брасат: **Отношения равновесия в бифазных системах состоящих из акрилонитрила, винил-ацетата, воды, ацеталдегида и ацетона.**

Учитывая результаты изучения разновесия жидкость-жидкость и жидкость-пар в системе винил-ацетат-акрилонитрил-вода изучали относительную летучесть и коэффициенты распределения ацеталдегида и ацетона в бифазных системах которые появляются при очистке смеси винилового ацетата и акрилонитрила от ацетона и ацеталдегида путем ректификации и водной экстракции. Изучали также растворимость мономеров в водных фазах с содержанием ацеталдегида и ацетона при обычной температуре.
Rev. Chim. **20**, 1969, nr. 12, p. 755
Д.К, 541.123.2

INHALT

C. ANDREI, V. PĂRĂUȘANU, TR. VULPE

Herstellung der Terephthalsäure durch die Disproportionierung des Kaliumbenzoats 713

H. SANIELEVICI, J. REICHEL, L. FLORU:

Neue Farbstoffe, Derivate der Promaminsäure. I. Synthese neuer, von der Bromaminsäure abgeleiteten Fabstoffe. 717

D. ZĂVOIANU

Untersuchungen in bezug auf die Hydrolyse der Nitryle. Alkalische Hydrolyse einiger Ternärnitryle. Derivate des Propyl-Phenylazetonitryls 729

O. MAIOR

Derivate der Phenoxatynsäure. Synthese und Eigenschaften des Phenoxatin-10,10-Dibromids 733

I. ATANASIU, D. CONSTANTINESCU

Beiträge zum Prozess der elektrochemischen Oxydation des Methanols auf Glanzplatinelektroden 735

I. BARBU, C. MANEA, P. TOMESCU, E. FALK, P. GOGA

Herstellung und Verwendung des elektrometallurgischen Brikettkokses bei der Karbiderzeugung 739

R. RUSSU

Erwägungen in bezug auf den Ionenaustausch in kristallinen Molekülsieben. I. Aufstellung eines mathematischen Modells 745

L. BADEA, GH. IVĂNUȘ

Mathematisches Modell für die lineare Programmierung des Materialflusses in einer Glykolanlage 749

FR. A. GOTHARD, C. IACOB, G. BRASAT

Gleichgewichtsrelation in biphasischen Systemen aus Akrylnitryl, Vinylazetat, Wasser, Aldehydazetat und Azeton. 755

R. BELCHER

Die Anwendung einiger zweiphasigen Reaktionen in der analytischen Chemie 757

V. ILIE, M. OPREA, G. BAIULESCU

Verwendung eines flüssigen Ionenaustauschers als stationäre Phase in der Gaschromatographie 761

D. STEJARU, R. POPESCU, N. MOȘESCU

Ölanalyse durch Elutionschromatographie Fest-Flüssig 765

KURZREDFERATE

GR. TEODORESCU, A. DINESCU

Bestimmungsmethode des Novokains 727

E. VĂRZARU

Nachweis des aktiven Sauerstoffs in Aluminiumspinellen 764

C. Andrei, V. Părăușanu, Tr. Vulpe: **Herstellung der Terephthalsäure durch die Disproportionierung des Kaliumbenzoats**

Es werden die durch Laborversuchen erzielten Daten im Zusammenhang mit dem Disproportionierungsprozess des Kaliumbenzoats dargelegt.
Hervorgehoben wird der Einfluss der wichtigsten Faktoren auf die Terephthalsäureausbeute wie: Reaktionstemperatur, Reaktionsdauer, Art und Druck des Schutzgases, Art des Katalysators und Art des Reaktors. Gleichzeitig werden die Optimalbereiche der Werte für die studierten Parameter umrissen.

Rev. Chim. **20**, 1969, nr. 12, p. 713
D.K. 547.584

D. Zăvoianu: **Untersuchungen in bezug auf die Hydrolyse der Nitryle. Alkalische Hydrolyse einiger Ternärnitryle, Derivate des Propyl-Phenylazetonitryls**

Der Verfasser untersuchte die Reaktivität einiger ternärer Derivate des Prophyl-Phenylazetonitryls und bestimmte die Geschwindigkeitskonstanten in der alkalischen Hydrolysereaktion wie auch die Aktivierungsparameter. An Hand der erzielten Werte werden die verschiedenen sterischen oder induktiven Effekte hervorgehoben, die die Veränderlichkeit der Aktivierungsentropie und Aktivierungsentalpie beeinflussen. Jedes Radikal, das in der Alphastellung gegenüber dem Reaktionszentrum gebunden ist übt einen gewissen Einfluss aus, als Folge der besonderen Stellung, die es während des Übergangsstadiums der alkalischen Hydrolysereaktion im Raum einnimmt.

Rev. Chim. **20**, 1969, nr. 12, p. 729
D.K. 542.938.:547.339.2

I. Atanasiu, D. Constantinescu: **Beiträge zum Prozess der elektrochemischen Oxydation des Methanols auf Glanzplatinelektroden**

Es wurde der Prozess der elektrochemischen Oxydation des Methanols auf Glanzplatinelektroden durch das potentiometrische Verfahren untersucht.
Auf Grund der erzielten Daten wurden die Bedingungen festgelegt, unter denen die Oxydation des Methanols mit maximaler Intensität erfolgt. Ferner wurde der Einfluss der Zwischenerzeugnisse (HCOOH, CO_2) auf den anodischen Prozess untersucht.
Die erzielten Ergebnisse wurden vom Standpunkt der Verwendungsmöglichkeit des Methanols in den Verbrennungszellen ausgewertet.

Rev. Chim. **20**, 1969, nr. 12, p. 735
D.K. 547.261:542.943

R. Russu: **Erwägungen in bezug auf den Ionenaustausch in kristallinen Molekülsieben. I. Aufstellung eines mathematischen Modells.**

Nach einem Überblick über die in der Fachliteratur enthaltenen Daten in bezug auf die Parameter des Ionenaustausches in Molekülsieben, einer Operation im Hinblick auf die Veränderung der Porenab messung oder der Katalysatorenbereitung, wird ein mathematisches Modell vorgeschlagen, das vier unabhängige veränderliche Grössen, die die Austauschleistung bestimmen, vorsieht. Nach einer Experimentierung unter den verfolgten Bedingungen, wird das Modell auf zwei veränderliche Grössen mit bezeichnender Wirkung beschränkt. Der Versuchsergebnisse bestätigten die Gültigkeit des berechneten Modells.

Rev. Chim. **20**, 1969, nr. 12, p. 745
D.K. 661.183.123:661.183.6

L. Badea, Gh. Ivănuș: **Mathematisches Modell für die lineare Programmierung des Materialflusses in einer Glykolanlage**

Die Verfasser behandeln die Entwicklung eines mathematischen Modells für die Optimalgestaltung des Materialflusses in einer Glykolanlage mit Hilfe der dynamischen Programmierung.
Es wurde davon ausgegangen, dass die Anlage vier Abteilungen aufweist, die jede eine Herstellungsphase darstellt. Für jede Abteilung wurde die Zielpunktfunktion, die Begrenzungen der Materialbilanz und Kapazität festgelet und auf dieser Grundlage das mathematische Modell für die Optimalgestaltung des Materialflusses in der ganzen Anlage aufgestellt.
Es wird ein Berechnungsbeispiel dargelegt, wobei die Grundlösung mit Hilfe eines elektronischen Rechners ermittelt wurde.

Rev. Chim. **20**, 1969, nr. 12, p. 749
D.K. 65.012.122:547.421.2

Fr. A. Gothard, C. Iacob, C. Brasat: **Gleichgewichtsrelation in biphasischen Systemen aus Akrylnitryl, Vinylazetat, Wasser, Aldehydazetat und Azeton**

Auf Grund der Ergebnisse einer Untersuchung des Gleichgewichtes Flüssig-Flüssig und Flüssig-Dampf im System Vinyl-Akrylnitryl-Wasser, wurden die relativen Flüchtigkeit und die Verteilungskoeffizienten des Azetaldehyds und des Azetons in den biphasischen Systemen untersucht, die bei der Reinigung des Gemisches Vinylazetat und Azetonakrylnitryl durch die Rektifikation und Extraktion mit Wasser auftauchen. Ferner wurde die Löslichkeit der Monomere in der wässrigen Phase, die Azetaldehyd und Azeton bei gewöhnlicher Temperatur enthalten, studiert.

Rev. Chim. **20**, 1969, nr. 12, p. 755
D.K. 541.123.2

SOMMAIRE

C. ANDREI, V. PĂRĂUȘANU, TR. VULPE

Obtention de l'acide téréphtalique par disproportion du benzoate de potassium 713

H. SANIELEVICI, J. REICHEL, L. FLORU

Nouveaux colorants dérivés de l'acide bromaminique I. La synthèse de nouveaux colorants dérivés de l'acide bromaminique 717

D. ZĂVOIANU

Recherches sur l'hydrolyse des nitriles. L'hydrolyse alcaline de certains nitriles tertiaires dérivés du propylphénylacétonitrile 729

O. MAIOR

Dérivés de la classe de la phénoxatiine. Synthèse et propriétés de la phénoxatiine 10.10 dibromure 733

I. ATANASIU, D. CONSTANTINESCU

Contributions au processus d'oxydation électrochimique du méthanol sur électrodes de platine luisante 735

I. BARBU, C. MANEA, P. TOMESCU, E. FALK P. GOGA

La production et l'utilisation du coke électrométallurgique en briquettes dans la fabrication du carbide..... 739

R. RUSSU

Considérations sur l'échange d'ions dans les tamis moléculaires cristallins I. Etablissement d'un modèle mathématique 745

L. BADEA, GH. IVĂNUȘ,

Modèle mathématique pour la programmation linéaire du flux de matériaux dans une installation de glycols..... 749

FR. A. GOTHARD, C. IACOB, G. BRASAT

Relations d'équilibre dans les systèmes biphasiques formés d'acrylonitrile, acétate de vinyl, eau, acétaldéhyde et acétone 755

R. BELCHER

Les applications de certaines réactions à deux phases en chimie analytique 757

V. ILIE, M. OPREA, G. BAIULESCU,

L'utilisation d'un échangeur d'ions liquide comme phase stationnaire dans la chromatographie à gaz 761

D. STEJARU, R. POPESCU, N. MOȘESCU

L'analyse des huiles par chromatographie d'élution solide-liquide 765

BREVES COMMUNICATIONS

GR. TEODORESCU, A. DINESCU

Méthodes de détermination de la novocaïne 727

E. VĂRZARU

Le dosage de l'oxygène actif dans les spinelles d'aluminium 764

C. Andrei, V. Părăușanu, Tr. Vulpe: **Obtention de l'acide téréphtalique par disproportion du benzoate de potassium**

On présente les résultats obtenus par des études de laboratoire sur le processus de disproportion du benzoate de potassium. On met en évidence l'influence exercée sur le rendement en acide téréphtalique par les principaux facteurs tels que température de réaction, temps de réaction, nature et pression du gaz de protection, nature du catalyseur et type du réacteur et on a délimité les domaines optimums d'existence des valeurs des paramètres étudiés.

Rev. Chim. **20**, 1969, nr. 12, p. 713
C.D. 547.584

D. Zăvoianu: **Recherches sur l'hydrolyse des nitriles. L'hydrolyse alcaline de certains nitriles tertiaires dérivés du propylphénylacétonitrile**

On a étudié la réactivité de certains nitriles tertiaires dérivés du propylphénylacétonitrile et determiné les constantes de vitesses dans la réaction d'hydrolyse alcaline, ainsi que les paramètres d'activation. Les valeurs obtenues permettent de déterminer les différents effets stériques ou inductifs qui influencent la variation de l'enthropie et de l'enthalpie d'activation. Chaque radical lié en position alpha au centre de réaction exerce une certaine influence qui est due à la conformation spéciale dans l'espace adoptée pendant l'état de transition de la réaction d'hydrolyse alcaline.

Rev. Chim. **20**, 1969, nr. 12, p. 729
C.D. 542.938:547.339.2

I. Atanasiu, D. Constantinescu: **Contributions au processus d'oxydation électrochimique du méthanol sur électrodes de platine luisante**

On a étudié le processus de l'oxydation électrochimique du méthanol sur électrodes de platine luisante par la méthode potentiodynamique. Sur la base des données obtenues on a établi les conditions dans lesquelles l'oxydation du méthanol se produit avec une intensité maximum. On a également étudié l'influence des produits intermédiaires (HCOOH, CO_2) sur le processus anodique. Les résultats obtenus ont été interprétés en relation avec la possibilité d'utiliser le méthanol dans les piles de combustion.

Rev. Chim. **20**, 1969, nr. 12, p. 735
C.D. 547.261:542.943

R. Russu: **Considérations sur l'échange d'ions dans les tamis moléculaires cristallins. I. Établissement d'un modèle mathématique**

Après avoir passé en revue les informations fournies par la littérature au sujet des paramètres de l'opération d'échange d'ions dans les tamis moléculaires, opération effectuée en vue de modifier la dimension des pores et préparer les catalyseurs, on propose un modèle mathématique considérant 4 variables indépendantes qui conditionnent le rendement d'échange. Après expérimentation dans les conditions suivies, le modèle se réduit à deux variables à effet significatif. Les résultats expérimentaux ont confirmé le modèle calculé.

Rev. Chim. **20**, 1969, nr. 12, p. 745
C.D. 661.183.123:661.183.6

L. Badea, Gh. Ivănuș: **Modèle mathématique pour la programmation linéaire du flux de matériaux dans une installation de glycols**

L'article discute la manière d'élaborer un modèle mathématique pour l'optimisation du flux de matériaux dans une installation de glycols à l'aide de la programmation dynamique. On a considéré que l'installation est formée de quatre stades, chacun d'entre eux représentant une phase de fabrication. On a établi pour chaque stade la fonction objectif, les restrictions du bilan de matériaux et de capacité et, sur la base de celle-ci, on a obtenu le modèle mathématique pour l'optimisation du flux de matériaux dans toute l'installation.

Rev. Chim. **20**, 1969, nr. 12, p. 749
C.D. 65.012.122·547.421.2

Fr. A. Gothard, C. Iacob, C. Brasat: **Relations d'équilibre dans les systèmes biphasiques formés d'acrylonitrile, acétate de vinyl, eau, acétaldéhyde et acétone**

Compte tenu des résultats de l'étude d'équilibre liquide-liquide et liquide-vapeurs dans le système acétate de vinylacrylonitrile-eau, on a étudié les volatilités relatives et les cœfficients de répartition de l'acétaldehyde et de l'acétone, dans les systèmes biphasiques qui apparaissent à la purification du mélange d'acétate de vinyl et d'acrylonitrile, d'acétone et d'acétaldéhyde, par rectification et extraction à l'eau. On a également étudié la solubilité des monomères dans les phases aqueuses contenant de l'acétaldéhyde et de l'acétone, à la température ordinaire.

Rev. Chim. **20**, 1969, nr. 12, p. 755
C.D. 541.123.2

C. Andrei, V. Părăuşanu şi Tr. Vulpe

MŰSZAKI KÖNYVTÁR

OBŢINEREA ACIDULUI TEREFTALIC PRIN DISPROPORŢIONAREA BENZOATULUI DE POTASIU

Acidul tereftalic constituie intermediarul principal în sinteza unor poliesteri de o importanţă economică mare. Polietilentereftalatul, care stă la baza producţiei de fibre şi filme poliesterice, rezultă din reacţia de policondensare a acidului tereftalic, dar şi din reacţia dimetiltereftalatului cu etilenglicol. Folosirea componentei acide sub formă de acid tereftalic sau ester constituie una din principalele probleme ale tehnologiei de fabricare a polietilentereftalatului şi are repercusiuni directe asupra eficienţei economice a diferitelor procedee de poliesterificare.

Întrucît acidul tereftalic nu s-a putut folosi iniţial în reacţia de poliesterificare, datorită greutăţilor întîmpinate la purificarea înaltă a fost trecut în dimetiltereftalat, care este mult mai uşor de purificat.

În ultimul timp s-a rezolvat purificarea acidului tereftalic, şi în această formă el devine din ce în ce mai mult un intermediar important în poliesterificare, întrucît elimină faza suplimentară de esterificare. Acidul tereftalic are şi alte utilizări importante în domeniul adezivilor şi plastifianţilor, iar în ultimul timp, în Japonia, s-a aprobat folosirea lui chiar ca biostimulator.

În funcţie de principalele materii prime, procedeele pentru fabricarea acidului tereftalic se pot împărţi în trei clase mari, şi anume:

a) procedee care folosesc ca materie primă benzenul;

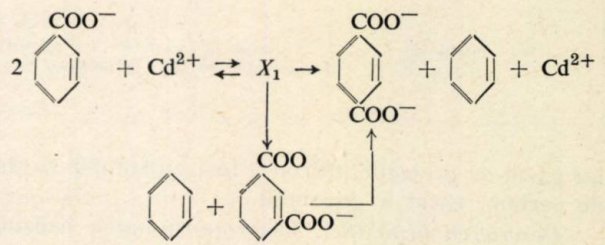
b) procedee care folosesc ca materie primă toluenul;

c) procedee care folosesc ca materie primă *p*-xilenul.

Procedeul folosit de Imperial Chemical Industrie şi Du Pont realizează oxidarea *p*-xilenului cu acid azotic; procedeul Oronité oxidează *p*-xilenul cu sulf, iar Amoco, Hercules, Witten se bazează pe oxidarea cu oxigen.

Procedeele Henkel şi Ube [1—20] sînt bazate pe oxidarea toluenului şi disproporţionarea sării de potasiu, iar Bergbau-Forschung clormetilează toluenul la *p*-clormetiltoluen, şi apoi îl oxidează la acid tereftalic.

Sinteza acidului tereftalic prin transformarea termică a benzoatului de potasiu are loc după o reacţie de disproporţionare



X_1 — complex de tip sandwich după Ogata [21].
S-au propus şi alte mecanisme ale reacţiei prin intermediul anionului fenil [22, 23].

Acest procedeu a fost indicat pentru prima dată de Reacke în anul 1952 [1], şi apoi a fost dezvoltat în cadrul firmei „Henkel" într-un număr însemnat de brevete [2—19].

Lucrări de cercetare care să se refere la disproporţionarea benzoatului de potasiu, în afara literaturii de brevete, sînt foarte puţine. În majoritatea cazurilor această temă a fost tratată foarte sumar alături de izomerizarea sărurilor de potasiu ale acizilor *o*- şi *m*-ftalic [20—29].

Procedeul a fost industrializat în Japonia de Kawasaki [27] şi, deşi o analiză sumară permite să se afirme că este unul dintre cele mai economice procedee pentru obţinerea acidului tereftalic, deoarece toluenul este de aproximativ trei ori mai ieftin decît *p*-xilenul, extinderea lui în alte ţări nu s-a făcut încă. Ţinînd seamă de cantităţile importante de toluen de care dispune ţara noastră, autorii au considerat că este util să întreprindă un studiu sistematic referitor la acest procedeu.

În această lucrare se expun rezultatele referitoare la influenţa principalilor factori asupra randamentului în acid tereftalic în procesul de disproporţionare a benzoatului de potasiu, care a fost cercetat destul de sumar în literatura de specialitate.

Partea experimentală

Materiale. Materia primă utilizată a fost acidul benzoic de la fabrica „Sinteza" — Oradea. Acidul tereftalic a fost trecut în benzoat de potasiu neutru în laborator cu hidroxid de potasiu pur în raport molar 1 : 1. Soluţia apoasă neutră de benzoat de potasiu s-a evaporat la sec, şi apoi benzoatul s-a uscat la 110°C pînă la greutate constantă. Drept catalizatori s-au folosit săruri de cadmiu şi zinc pure,

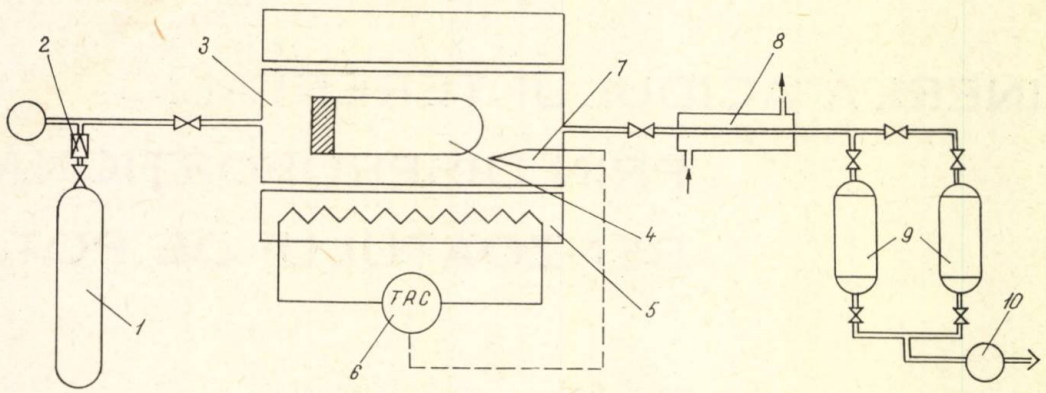


Fig. 1. Reactor integral:

1 — butelie cu CO_2; *2* — reductor de presiune; *3* — reactor; *4* — fiolă reacție; *5* — cuptor; *6* — indicator, regulator de temperatură; *7* — termo-cuplu; *8* — refrigerent; *9* — adsorbere cu cărbune activ; *10* — contor de gaze.

iar gazul de protecție utilizat a fost bioxidul și oxidul de carbon, uscat în prealabil.

Descrierea instalației. Disproporționarea benzoatului de potasiu s-a efectuat comparativ în două tipuri de reactoare de laborator: un reactor integral, fără agitare, și o autoclavă rotativă cu bile. Instalația de laborator prezentată în figura 1 este constituită dintr-un reactor integral *3*, alimentat continuu cu CO_2 dintr-o butelie *1*, prin intermediul unui reductor de presiune *2*. Reactorul este construit din țeavă V2A (⌀ 32×2,5), cu încălzire electrică, și este prevăzut cu reglaj de temperatură. Amestecul de reacție este introdus într-o fiolă cu ⌀ 22,8×0,9 mm și lungimea 200 mm, care se închide cu un dop de vată de sticlă [4]. Bioxidul de carbon ce antrenează benzenul format în reacție trece mai departe printr-un refrigerent *8* și un sistem de adsorbție a benzenului pe cărbune activ *9*.

A doua instalație folosită în același scop nu diferă de cea descrisă decît prin faptul că în locul reactorului integral se intercalează o autoclavă rotativă cu bile.

Modul de lucru și analiza produselor de reacție. Amestecul de reacție compus din benzoatul de potasiu, 8—30 g în reactorul integral și 20—100 g în autoclava rotativă cu bile, se introduce într-unul din reactoare împreună cu catalizatorul format din săruri de cadmiu sau zinc în proporție de 3—5% calculat în ioni de metal față de cantitatea de benzoat, după o omogenizare perfectă. După antrenarea aerului și înlocuirea cu CO_2, se încălzește reactorul pînă la temperatura de reacție și se menține la această temperatură și presiune constantă un timp stabilit. Produsul de reacție obținut, care conține tereftalat de potasiu, benzoat de potasiu și un catalizator, se dizolvă în apă la 70—80°C și se filtrează, separîndu-se catalizatorul și produsele de descompunere insolubile în apă.

Soluția apoasă ce conține tereftalatul de potasiu și benzoatul de potasiu netransformat se decolorează cu cărbune animal și se filtrează. După filtrare se obține o soluție apoasă limpede, care conține tereftalat de potasiu și benzoat de potasiu netransformat. Din această soluție se precipită acizii liberi tereftalic și benzoic, prin precipitare cu o soluție de acid sulfuric sau clorhidric 20%.

Acidul tereftalic care mai conține urme de acid benzoic se filtrează și se usucă la 110°C pînă la greutate constantă.

Analiza produsului de reacție s-a făcut printr-o metodă spectrofotometrică în U.V. [30], utilizînd ca solvent tetrahidrofuran spectral pur. S-au luat în considerare următoarele benzi caracteristice: 272 nm pentru acid benzoic; 275 nm pentru acid ortoftalic; 284,5 nm pentru acid tereftalic și 286,5 nm pentru acid izoftalic, presupunînd că și acidul ortoftalic și izoftalic se formează în proces.

Rezultate și discuții

Natura și concentrația catalizatorilor. Pentru procesul de disproporționare a benzoatului de potasiu se recomandă drept catalizatori mai multe combinații ce aparțin în general elementelor din subgrupa a doua a grupei a doua din tabloul periodic al lui Mendeleev [20].

În tabela 1 este prezentată activitatea catalitică în procesul de disproporționare a benzoatului de potasiu a unor săruri pe bază de cadmiu și zinc folosite drept catalizatori.

Se observă că concentrația catalizatorului nu prezintă limite critice. Rezultatele cele mai bune au fost obținute adăugînd 0,8—2,5% ioni de cadmiu față de benzoatul de potasiu.

Din datele prezentate se poate observa că natura anionului și a cationului au o influență asupra randamentului în acid tereftalic. În general, sărurile de cadmiu sînt mai active decît cele de zinc, iar anionul carbonic are influența cea mai favorabilă asupra randamentului. Adaosul unor diluanți solizi ca SiO_2 în amestecul de reacție influențează în mod favorabil randamentul în acid tereftalic.

Natura gazului de protecție. Mediul în care are loc reacția de disproporționare are o importanță deosebită, deoarece oxigenul, la temperatura de reacție, are un efect oxidant și, în consecință, aerul trebuie exclus cu ajutorul unui gaz inert.

Tabela 1

ACTIVITATEA CATALITICĂ A UNOR SĂRURI DE Cd ŞI Zn ÎN REACŢIA DE DISPROPORŢIONARE A BENZOATULUI DE POTASIU *

Nr. crt.	Amestec de reacţie				Produs de reacţie				Randament, %	Observaţii
	benzoat de potasiu, g	catalizator			acid tereftalic brut, %	conţinut		acid tereftalic 100%, g		
		tipul	g	ioni de Cd sau Zn raportat la benzoat, %		acid tereftalic, %	acid benzoic, %			
1	25,2	$CdCO_3$	0,200	0,52	10,19	85,42	14,58	8,71	60,2	Probele (1—4) s-au sintetizat în autoclava rotativă
2	25,2	$CdCO_3$	0,300	0,77	10,71	89,89	10,11	9,62	73,5	
3	25,2	$CdCO_3$	0,500	1,29	10,30	89,44	10,56	9,26	70,9	
4	25,2	$CdCO_3$	1,000	2,58	9,99	97,20	2,80	9,72	72,0	
5	22,3	$CdCO_3$	0,760	2,21	7,72	88,80	11,10	6,85	62,0	Probele (5—12) s-au sintetizat în reactorul fără agitare
6	19,4	CdJ_2	1,054	1,67	5,35	64,80	35,20	3,47	34,4	
7	19,6	CdJ_2 + SiO_2	1,050 1,071	1,65	6,18	71,80	28,20	4,44	44,4	
8	19,4	CdJ_2 + KJ	1,069 10,018	1,69	6,38	76,80	23,20	4,89	48,7	
9	19,6	$ZnCO_3$	0,961	2,53	6,18	68,25	31,75	4,21	42,1	
10	19,4	$ZnCl_2$	0,762	1,88	5,15	51,80	48,20	2,66	26,6	
11	19,4	ZnO	0,619	2,06	7,21	15,07	84,93	1,09	10,6	
12	19,6	ZnO	0,624	2,06	4,00	36,5	63,5	1,46	14,6	

* Condiţiile de reacţie: temperatura 410°C; presiune 10 atm; timp de reacţie 50 min.

Tabela 2

INFLUENŢA TEMPERATURII DE REACŢIE ASUPRA RANDAMENTULUI ÎN ACID TEREFTALIC

Nr. crt.	Benzoat de potasiu, g	Catalizator		Temperatura, °C	Presiunea, atm	Timpul de reacţie, min	Acid tereftalic 100%, g	Randament acid tereftalic, %
		tipul	ioni de Cd raportat la benzoat, %					
1	26,0	$CdCO_3$	2,5	370±2	30,0	50	7,15	53,2
2	26,0	$CdCO_3$	2,5	380±2	30,0	50	7,78	57,8
3	26,0	$CdCO_3$	2,5	390±2	33,0	50	7,98	59,2
4	26,0	$CdCO_3$	2,5	400±2	32,0	50	9,93	73,6
5	26,0	$CdCO_3$	2,5	410±2	29,0	50	10,82	76,0
6	26,0	$CdCO_3$	2,5	418±2	33,0	50	9,15	67,8
7	26,0	$CdCO_3$	2,5	429±2	33,0	50	9,18	68,0
8	26,0	$CdCO_3$	2,5	438±2	34,0	50	8,00	60,0
9	26,0	$CdCO_3$	2,5	448±2	36,0	50	7,09	52,3

Folosirea azotului ca mediu de reacţie s-a soldat cu scăderea randamentului în acid tereftalic. Cele mai bune rezultate s-au obţinut prin folosirea de CO_2 şi CO, ca gaz de protecţie.

Influenţa temperaturii asupra randamentului

În experienţele făcute s-a urmărit influenţa temperaturii asupra reacţiei de disproporţionare a benzoatului de potasiu în acid tereftalic între limitele 370—450°C.

Rezultatele obţinute sînt prezentate în tabela 2.

Se observă o creştere a randamentului pînă la 76% în acid tereftalic, o dată cu creşterea temperaturii pînă la 410°C. La temperaturi superioare celei de 410°C, valoarea randamentului în acid tereftalic scade, fenomen care se datoreşte carbonizărilor şi degradărilor termice care apar într-o măsură apreciabilă în intervalul de temperatură 415—450°C.

Din rezultatele prezentate reiese că temperatura de reacţie cea mai favorabilă se situează între 400 şi 420°C.

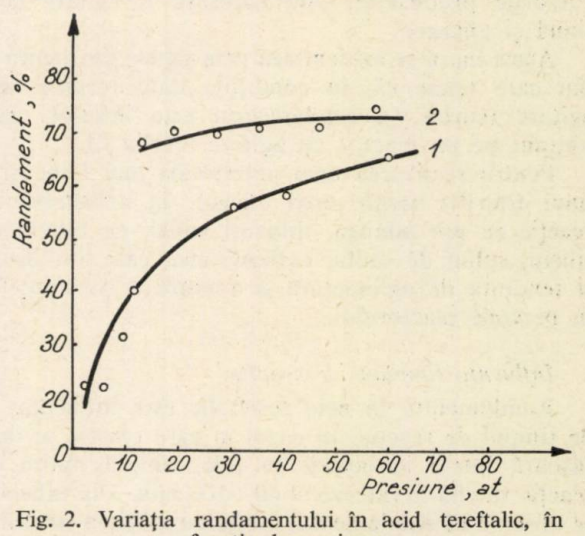


Fig. 2. Variaţia randamentului în acid tereftalic, în funcţie de presiune:

1 — reactor integral; temperatura: 405°C; timp: 50 min; gaz de protecţie: CO_2; catalizator $CdCO_3$ 2,5% ioni de cadmiu; *2* — autoclavă rotativă cu bile; temperatura: 410°C; timp: 50 min; gaz de protecţie: CO_2.

Tabela 3

INFLUENȚA TIMPULUI DE REACȚIE ASUPRA RANDAMENTULUI ÎN ACID TEREFTALIC

Nr. crt.	Benzoat de potasiu, g	Catalizator		Temperatura, °C	Presiunea, atm	Timpul de reacție, min.	Acid tereftalic 100 %, g	Randament acid tereftalic, %
		tipul	ioni de Cd raportat la benzoat, g					
1	26,0	$CdCO_3$	2,5	410±2	31,0	10	7,42	56,5
2	26,0	$CdCO_3$	2,5	410±2	30,0	20	7,87	58,5
3	26,0	$CdCO_3$	2,5	410±2	33,0	30	7,05	67,1
4	26,0	$CdCO_3$	2,5	410±2	32,0	40	9,62	71,5
5	26,0	$CdCO_3$	2,5	410±2	33,0	50	9,84	73,0
6	26,0	$CdCO_3$	2,5	410±2	32,0	60	9,22	68,4
7	26,0	$CdCO_3$	2,5	410±2	31,0	75	10,09	75,0
8	26,0	$CdCO_3$	2,5	410±2	31,0	90	10,09	75,5
9	26,0	$CdCO_3$	2,5	410±2	30,0	120	9,70	71,7

Influența presiunii asupra randamentului

Influența presiunii asupra randamentului reacției de disproporționare este mai pronunțată în cazul în care reacția se produce fără agitarea amestecului de reacție, adică în reactorul integral. Așa cum se observă și din rezultatele prezentate în curba *1* din figura 2, creșterea presiunii de la 4 pînă la 60 atm manifestă o influență pozitivă asupra randamentului în acid tereftalic.

Dacă reacția de disproporționare se produce într-o autoclavă rotativă cu bile, randamentul în acid tereftalic crește pînă la 20 atm, după care creșterea presiunii nu influențează sensibil randamentul de reacție.

Efectul agitării

Contactul intim dintre componenții amestecului de reacție constituie una dintre cele mai importante condiții pentru a obține un randament ridicat în acid tereftalic.

Deoarece produsul de reacție se sinterizează ușor și aderă la pereții aparatului, fenomen ce favorizează cocsările produsului, este necesară o agitare continuă și eficace.

Acest lucru se evidențiază prin datele din figura 2, din care reiese că, în condițiile unui reactor fără agitare (curba *1*), randamentul este inferior celui obținut pe un reactor cu agitare (curba *2*).

Pentru realizarea unei amestecări mai bune și a unui transfer termic mai eficace, la amestecul de reacție se pot adăuga, diluanți solizi, ca bioxid de siliciu, sulfat de sodiu, cărbune etc., care anihilează și tendința de aglomerare și aderare a substanțelor la peretele reactorului.

Influența timpului de reacție

Randamentul în acid tereftalic este influențat și de timpul de reacție. În cazul în care reacția se desfășoară într-o autoclavă cu bile, timpul optim de reacție se află în intervalul 60—100 min. Din tabela 3 se observă că randamentul crește cu mărirea timpului de reacție, atingînd o valoare maximă la 90 min, ca apoi să scadă. Această scădere se explică prin faptul că după acest timp viteza reacțiilor de degradare crește.

Concluzii

Fabricarea acidului tereftalic prin disproporționarea benzoatului de potasiu prezintă un mare interes industrial, întrucît rezolvă chimizarea toluenului printr-o valorificare superioară.

Activitatea catalizatorilor de cadmiu este superioară acelorași catalizatori de zinc în procesul de disproporționare, fapt confirmat și de alți autori. Mediul optim de desfășurare a reacției este CO_2 sau CO, iar diluanții inerți au o acțiune favorabilă asupra randamentului în acid tereftalic.

Domeniul optim de temperatură pentru acest proces este cuprins între 400 și 420°C.

O presiune mărită a gazului de protecție cît și o agitare îmbunătățită sînt favorabile obținerii unui randament mărit în acid tereftalic.

Pentru găsirea parametrilor optimi și a corelației dintre ei este necesar să se facă un studiu de optimizare a acestora.

Bibliografie

1. Raecke, B. Brevet R. F. G. 936036, 1952.
2. * * * Brevet R.F.G. 958920, 1952.
3. * * * Brevet R.F.G. 951566, 1953.
4. * * * Brevet R.F.G. 949738, 1953.
5. * * * Brevet R.F.G. 954058, 1953.
6. * * * Brevet R.F.G. 954057, 1953.
7. * * * Brevet R.F.G. 958196, 1954.
8. * * * Brevet R.F.G. 945627, 1954.
9. * * * Brevet R.F.G. 965399, 1954.
10. * * * Brevet R.F.G. 966355, 1955.
11. * * * Brevet R.F.G. 1026300, 1956.
12. * * * Brevet R.F.G. 1018047, 1956.
13. * * * Brevet R.F.G. 1024503, 1956.
14. * * * Brevet R.F.G. 1015785, 1957.
15. * * * Brevet R.F.G. 1036841, 1957.
16. * * * Brevet R.F.G. 1042568, 1957.
17. * * * Brevet R.F.G. 1043317, 1957.
18. * * * Brevet R.F.G. 1032247, 1957.
19. * * * Brevet R.F.G. 1040530, 1958.
20. Raecke, B. În: Angew. Chem., **70**, 1958, p. 1.
21. Ogata, Y. și Sakamoto, K. În: Chem. Ind., mai 1964, p. 749.
22. Sorm, F. și Ratusky, J. În: Chem. Ind., 1958, p. 294.
23. Furuyama, S. În: Bull., Chem. Soc., Japan, **40**, 1967, p. 1 212.
24. Ogata, Y., Tsuchida, M. și Muramoto, A. În: J. Am. Chem. Soc., **79**, 1957, p. 6 005.
25. Ogata, Y., Hojo, M. și Morikawa, M. În: J. Org. Chem., **25**, 1960, p. 2 082.
26. Riedel, O. și Kienitz, H. În: Angew. Chem., **72**, 1960, p. 738.
27. Sherwood, P. W. În: Chem. Ind., aug., 1960, p. 1 096.
28. Ogata, Y. și Sakamoto, K. În: Chem. Ind., dec., 1964, p. 2 012.
29. Ratusky, J. și Sorm, F. În: Chem. Ind., 1966, p. 1 798.
30. Hogea, I., Andrei, C. și Părăușanu, V. lucrare prezentată la conferința națională de chimie fizică generală și aplicată 2—5 septembrie, 1968, București.
31. Părăușanu, V., Andrei, C, și Vulpe, Tr. Brevet R.S.R. 51906, 1969.

H. Sanielevici, J. Reichel şi L. Floru

NOI COLORANŢI DERIVAŢI AI ACIDULUI BROMAMINIC

I. SINTEZA LOR

Brevetat în anul 1912 [1], acidul 1-amino-4-brom-2-antrachinonsulfonic (acidul bromaminic — ABA) a devenit în scurt timp unul dintre cei mai importanţi intermediari antrachinonici, datorită numărului mare de coloranţi ce se pot obţine pe baza lui, pe căi relativ simple.

Numărul mare de coloranţi derivaţi ai acidului bromaminic se datoreşte, în primul rînd, uşurinţei cu care bromul din poziţia —4 este înlocuit de amine aromatice, alifatice, cicloalifatice etc. în condiţiile reacţiei Ullman [2], precum şi de alţi substituenţi, şi în al doilea rînd, datorită numeroaselor posibilităţi de substituţie a grupei SO_3H din poziţia —2, după înlocuirea bromului din poziţia —4.

Este necesar să se facă unele aprecieri asupra comportării chimice, în general, a acidului bromaminic cu atît mai mult, cu cît literatura de specialitate nu discută diferitele reacţii pe care ABA le poate avea.

Grupa amino din poziţia —1 permite diazotarea ABA, reacţie care constituie şi o metodă de analiză a ABA [3]. Diazotarea se efectuează prin dizolvarea ABA în H_2SO_4 concentrat şi acid acetic glacial, ceea ce se explică prin slaba bazicitate a grupei NH_2, datorită influenţei grupelor electronoacceptoare SO_3H şi =C=O, care micşorează densitatea de electroni a carbonului de care este legată grupa NH_2. Diazotarea, care este o reacţie electrofilă, va fi, deci, mult îngreuiată de slaba bazicitate a grupei NH_2.

Un alt element caracteristic al ABA este grupa SO_3H din poziţia —2. Substituţia SO_3H se face greu. Încercările de substituţie a grupei SO_3H cu —OH [4] duc la înlocuirea bromului din poziţia —4, şi nu a grupei SO_3H; reactanţii nucleofili nu substituie grupa SO_3H, datorită influenţei grupei $—NH_2$, care îngreuiază substituţia la carbonul de care este legată grupa SO_3H. În condiţii severe are loc eliminarea grupei SO_3H la 180°C, în acid sulfuric concentrat şi în prezenţa catalizatorilor de mercur [5], cu formarea 1-amino-4-bromantrachinonei, ceea ce se explică, prin influenţa exercitată de aceiaşi factori amintiţi.

Tratarea cu mercaptoetanol [6] duce la înlocuirea atît a bromului, cît şi a grupei SO_3H. Probabil că, iniţial, are loc substituţia bromului şi numai ulterior substituţia grupei SO_3H.

Bromul din poziţia —4 se substituie în condiţii relativ uşoare. Astfel, prin încălzire cu acid sulfuric în prezenţă de acid boric [4] sau, aşa cum au arătat încercările efectuate de autori prin încălzire cu NaOH, se formează acidul 1-amino-4-hidroxi-antrachinon-2-sulfonic.

Tratarea cu sulfuri alcaline a ABA duce la substituţia bromului de către sulf şi la crearea unor punţi de sulf prin care se unesc două molecule de ABA, cu eliminarea bromului [7].

Prin tratare cu amoniac [1, 8], bromul este substituit de grupa NH_2, formînd cu randamente superioare, acidul 1,4-diaminoantrachinon-2-sulfonic.

În sfîrşit, bromul din ABA este uşor substituit — în condiţiile reacţiei Ullman (săruri de cupru drept catalizator, agent pentru neutralizarea HBr) — de amine aromatice, cicloalifatice, alifatice etc., această reacţie fiind baza de obţinere a numeroşi coloranţi.

Se poate presupune că reacţia de substituţie a bromului cu resturi aminice este uşurată de faptul că grupa SO_3H conferă ABA solubilitate în apă şi că astfel reacţia se poate desfăşura la temperaturi de 100°C. Acest lucru nu poate constitui însă elementul determinant al mobilităţii bromului din poziţia —4.

Drept factor determinant se consideră a fi influenţa grupei carbonil din poziţia —10, care, ca grupă electroacceptoare, ar favoriza reacţiile nucleofile din poziţia orto, micşorînd densitatea de electroni a carbonului de care este legat bromul.

După înlocuirea bromului cu rest aminic, noua grupă iminică —NHR influenţează în mod considerabil mobilitatea grupei SO_3H din poziţia —2, care poate fi substituită în condiţii blînde cu grupa —CN [9], *o*-Alch. [10], H [11] etc.

Acidul bromaminic se obţine prin sulfonarea 1-aminoantrachinonei cu acid sulfuric sau acid clorsulfonic, urmată de bromurarea acidului 1-amino-2-antrachinonsulfonic obţinut. Literatura de specialitate indică numeroase variante tehnologice ale acestui proces [12—18].

În lucrările efectuate de autori s-au stabilit condiţiile optime pentru obţinerea ABA atît pe linia sulfonării cu oleum, cît şi pe cea a sulfonării cu acid clorsulfonic în nitrobenzen. În primul caz, după bromurare s-au obţinut randamente de 80—83% faţă de 1-aminoantrachinona intrată în reacţie, iar în cel de-al doilea caz sulfonarea cu acid clorsulfonic a 1-aminoantrachinonei în nitrobenzen şi bromurarea efectuată în mediu de nitrobenzen şi apă a dus la randamente de 90—91% în ABA.

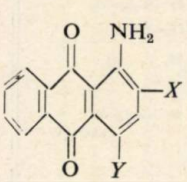
Aşa cum s-a amintit, acidul bromaminic reprezintă materia primă în obţinerea a numeroşi coloranţi. În literatura de specialitate, în special cea patentată, sînt indicaţi numeroşi coloranţi acizi [19 — 41], substantivi [42 — 53], cromatabili [54,55], de dispersie [6, 9 — 11, 56], de cadă [57 — 63] etc. derivaţi ai acidului bromaminic.

1. Schemele alese

Încercările efectuate de a folosi acidul bromaminic drept produs iniţial în sinteza unor noi coloranţi acizi, de dispersie şi îndeosebi cationici se înscriu pe linia generală a cercetărilor care se fac în acest domeniu. Totodată s-a încercat să se stabilească o legătură între structura unor coloranţi şi culoarea lor, prin introducerea unor substituenţi cu caracter electronodonor şi electronoacceptor într-o anumită poziţie bine precizată.

Variaţia culorii a fost urmărită atît prin introducerea diferiţilor substituenţi în poziţia —2 a nucleului antrachinonic, menţinînd neschimbat restul aminic din poziţia —4, cît şi prin modificarea acestuia.

În acest sens s-au conceput coloranţi cu formula generală:



în care: $X = SO_3H$, H, OCH_3, CN

$Y = —NH—C_6H_4—NH_2$

$—NHSO_2—C_6H_4—NH_2$

$—NH—(CH_2)_6—NH_2$

Pentru obţinerea coloranţilor cu structura amintită, s-a propus realizarea a trei scheme (fig. 1, 2 şi 3).

În cadrul acestor scheme s-a urmărit modul în care are loc variaţia culorii în funcţie de schimbarea structurii colorantului. Din coloranţii acizi (1, 2, 3) s-a substituit, pe rînd, grupa SO_3H din poziţia —2 cu grupe electropozitive (OCH_3), grupe electronegative (CN) şi cu H. Ulterior, din coloranţii de dispersie obţinuţi, s-a trecut, prin acilare cu clorură de cloracetil, la

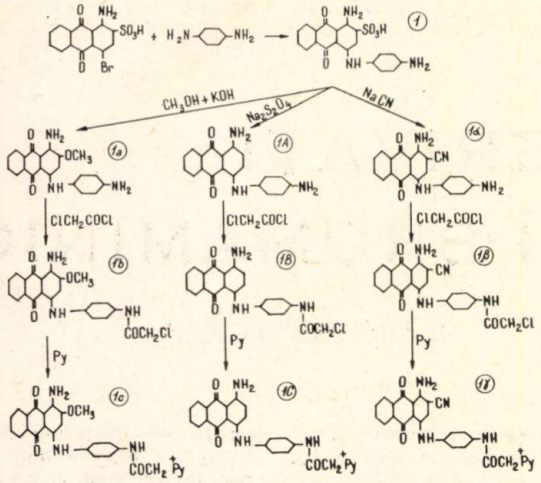


Fig. 1.

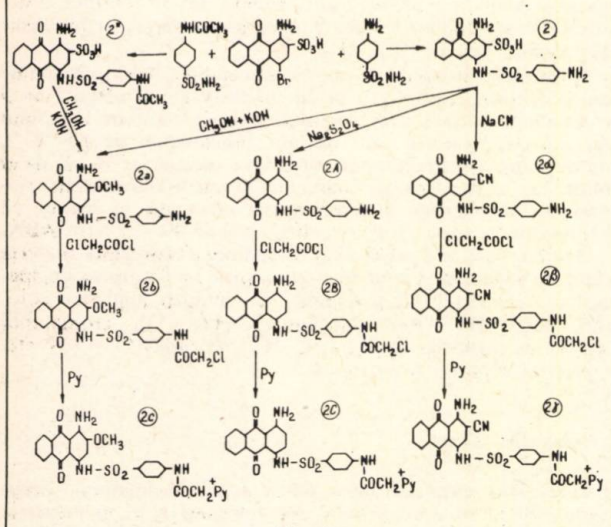


Fig. 2.

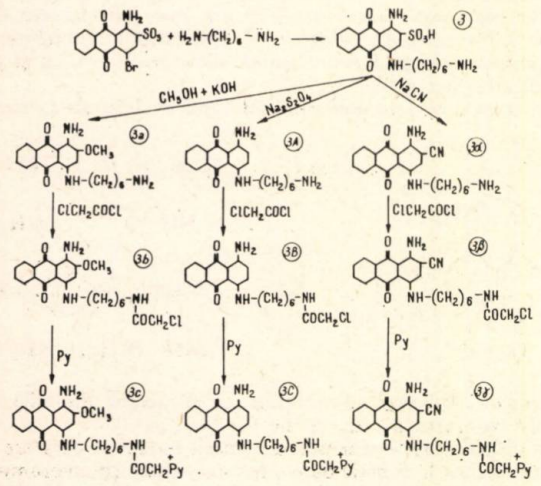
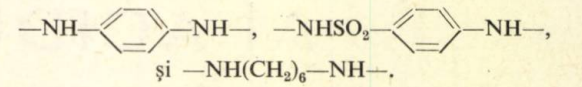


Fig. 3.

cloracetil derivaţii coloranţilor respectivi, care au fost supuşi cuaternizării cu piridină, în urma căreia trebuiau să rezulte coloranţii cationici.

Pe baza celor trei direcţii de cercetare s-au putut trage concluzii nu numai asupra efectelor pe care le au substituţiile în poziţia —2 a sistemului antrachinonic, ci şi consecinţele pe care le au asupra culorii schimbările din poziţia —4 a sistemului antrachinonic. Cu alte cuvinte, există posibilitatea de a compara între ele produsele din cele trei scheme, putînd scoate în evidenţă efectul pe care îl provoacă cele trei grupe introduse în poziţia —4, şi anume:



şi $-NH(CH_2)_6-NH-$.

2. Partea experimentală

a. *Condensarea ABA cu aminele*

Condensarea ABA cu aminele s-a efectuat în condiţiile reacţiei Ullman, în mediu apos alcalin, la temperaturi de 30—80°C (după caz), în prezenţa sărurilor de cupru drept catalizator. Sfîrşitul reacţiei de condensare s-a urmărit cromatografic (pe hîrtie), observîndu-se lipsa acidului bromaminic din masa de reacţie sau urme slabe ale acestuia. În unele cazuri s-a lucrat sub curent de azot.

După terminarea reacţiei, masa se filtra fierbinte, iar colorantul din soluţie se precipita prin salifiere sau acidulare. Colorantul precipitat se filtra şi se spăla ulterior cu o soluţie de sare sau de acid clorhidric diluat. În final, probele cromatografice din precipitat au indicat un produs lipsit de impurităţi. Uscarea s-a făcut la temperaturi moderate (50—70°C).

În urma condensării acidului bromaminic cu aminele s-au obţinut coloranţii (1), (2), (2*), (3), cu randamente de ordinul a 93—98% faţă de acidul bromaminic.

b. *Substituţia grupei* SO_3H *din coloranţii acizi formaţi*

Substituţia grupei SO_3H din coloranţii acizi obţinuţi s-a făcut cu grupele: OCH_3, H, şi CN.

Substituţia grupei SO_3H *cu grupa* OCH_3

Substituţia grupei SO_3H cu grupa OCH_3 s-a efectuat în alcool metilic şi KOH la reflux. Probele cromatografice şi insolubilizarea în apă a produsului de reacţie au constituit criteriile după care s-a constatat sfîrşitul reacţiei. Masa se dilua cu apă, se distila alcoolul metilic, apoi se filtra precipitatul obţinut, după care se spăla cu apă pînă ce apa de spălare devenea incoloră. Precipitatul obţinut se usca la 50—70°C.

În urma substituţiei grupei SO_3H cu grupa OCH_3 s-au obţinut coloranţii (1^a), (2^a), (3^a) cu randamente de 84—90% faţă de coloranţii acizi luaţi în reacţie.

Substituţia grupei SO_3H *cu* H

Grupele sulfonice din coloranţii (1), (2) şi (3) au fost substituite cu hidrogen prin fierberea acestor coloranţi în soluţii apoase de Na_2CO_3, cu adăugare de $Na_2S_2O_4$, pînă ce o probă din masă indică completa insolubilizare a colorantului. Suspensia formată se filtra şi se spăla cu apă fierbinte pînă ce apa de spălare devenea incoloră.

O cromatogramă a precipitatului de colorant spălat nu trebuie să indice prezenţa colorantului iniţial. Produsul obţinut se usca la temperaturi moderate.

În urma substituţiei grupei SO_3H cu H, s-au obţinut, cu un randament de 85—90%, coloranţii (1A), (2A), (3A).

Substituţia grupei SO_3H *cu grupa* CN

Substituţia grupei SO_3H cu grupa CN se desfăşoară într-o autoclavă, în mediu apos, în prezenţa cianurii de sodiu sau de potasiu şi a carbonatului de amoniu, la 125—130°C şi la o presiune de 3—5 atm. Reacţia este terminată cînd o probă din masă nu mai este solubilă în apă. Masa din autoclavă se filtrează, se spală bine şi se usucă la 60—80°C.

Pe această cale s-au obţinut, cu randamente de 85—89%, coloranţii (1α) şi (2α). Încercările de sintetizare a produsului (3α) nu au dus la rezultate satisfăcătoare.

c. *Acilarea cu clorură de cloracetil*

Acilările cu clorură de cloracetil s-au făcut în scopul introducerii unui clor labil care, ulterior, să poată reacţiona cu piridina şi să formeze colorantul cationic.

În general s-a lucrat cu un exces mic de $ClCH_2COCl$, pentru a preîntîmpina reacţia posibilă de acilare la grupa NH_2 din poziţia —1 a sistemului antrachinonic. S-a lucrat la temperaturi moderate, folosind clorbenzenul drept solvent.

Colorantul acilat, insolubil în clorbenzen, precipită pe măsură ce se desfăşoară reacţia. În final produsul s-a filtrat cald, s-a spălat cu clorbenzen şi s-a cromatografiat. În produsul spălat nu mai trebuie să existe urme de colorant iniţial. Se usucă la 40—60°C.

Pe această cale s-au obţinut coloranţii (1^b), (1B), (1β), (2^b), cu randamente de 80—90%.

În cazul în care acilarea nu a putut fi efectuată în condiţiile arătate, s-a lucrat în mediu de piridină, obţinîndu-se direct colorantul cationic.

d. *Cuaternizarea*

Coloranţii cloracetilaţi trec uşor, prin încălzire cu piridină, în săruri cuaternare de amoniu, solubile în apă. Colorantul cloracetilat s-a încălzit cu piridină la circa 100°C, pînă ce o probă din masă indică solubilitatea în apă a colorantului. Piridina este apoi antrenată cu vapori, iar soluţia de colorant cationic se filtrează, se salifiază cu $ZnCl_2$ şi NaCl şi se usucă la 40—50°C. O probă din precipitat trebuie să se dizolve uşor în apă acidulată cu acid acetic, iar cromatograma trebuie să arate lipsa completă a colorantului cloracilat iniţial.

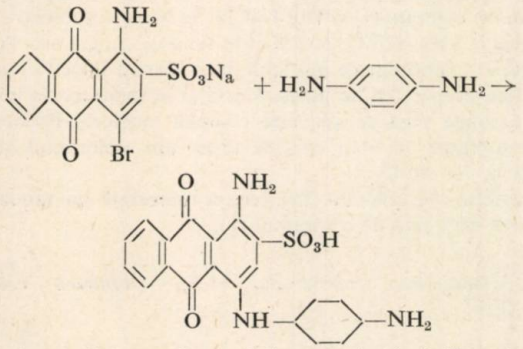
Pe această cale s-au obţinut coloranţii cationici (1^c), (1C), (1γ) (2^c).

Cu ajutorul cloracilării în piridină s-au obţinut alţi doi coloranţi cationici 2C, (3^c).

A. Modul de lucru

Schema 1

1. *Condensarea* ABA *cu p-fenilendiamină. Colorantul* (*1*)



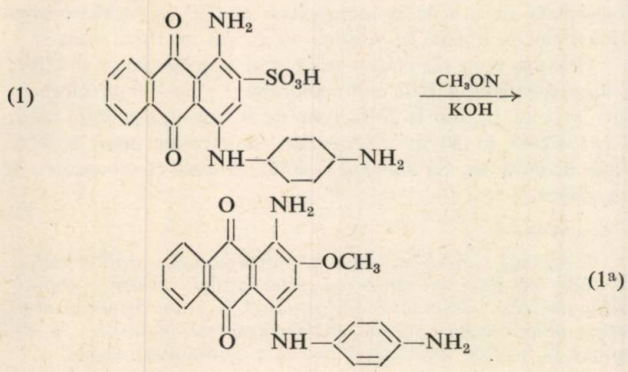
(1)

Se lucrează în mod asemănător cu datele indicate în [41] pentru coloranţi similari, cu unele modificări.

În balonul de reacţie se introduc 2 000 ml apă în care se dizolvă 101 g ABA (0,25 moli), 54 g (0,5 m) *p*-fenilendiamină, 60 g Na_2CO_3 şi 5 g Cu_2Cl_2. Se menţine sub o bună agitare, la o temperatură de 28—30°C, timp de 6—8 ore, sub un curent slab de azot. Se urmăreşte, din timp în timp, dispariţia ABA din masa de reacţie, făcînd cromatograme ascendente pe hîrtie, din eluant apă + puţin amoniac. După terminarea reacţiei, masa se filtrează la 50—60°C, se spală reziduul de pe filtru cu apă caldă, pentru îndepărtarea urmelor de colorant, iar filtratul se acidulează foarte slab (la turnesol). Precipită colorantul care se filtrează, se spală pe filtru cu soluţie 1% HCl, apoi cu o soluţie 5% NaCl, pînă ce apa de spălare devine incoloră, iar cromatograma indică produs perfect curat. Se tasează şi se usucă.

Se obţin 95 g colorant 1 (uscat — pulbere albastră), ceea ce reprezintă un randament de circa 95% faţă de ABA.

2. *Substituţia grupei* SO_3H *din colorantul* (*1*) *cu grupa* — OCH_3. *Colorantul* (1^a)



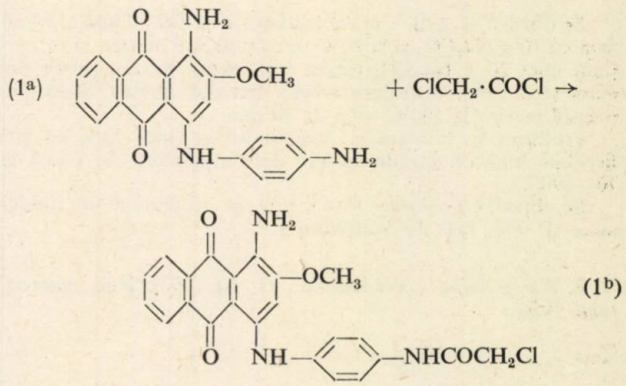
(1^a)

În balonul de reacţie se dizolvă 125 g KOH în 300 ml CH_3OH şi apoi se adaugă timp de un sfert de oră 41 g (0,1 moli) colorant 1 la 40—50°C. După adăugare se menţine la reflux (88—90°C) timp de 3 ore. Masa se colorează violet. Se iau probe pentru a observa dispariţia colorantului (1) din masa de reacţie. Cînd reacţia este terminată, se adaugă 500 ml apă şi se distilă apa + alcoolul pînă la o temperatură de circa 95°C.

Se toarnă masa pe o cantitate mare de apă (circa 3 000 ml), colorantul precipită, se filtrează şi se spală pe filtru cu apă caldă pînă ce apa de spălare devine incoloră şi nu mai are reacţie alcalină. Se ia o probă din precipitatul de pe filtru şi se observă dispariţia colorantului (1). Cromatograma nu mai indică alţi componenţi.

Se usucă la 70°C şi se obţin circa 32 g produs (1^a), pulbere violacee, ceea ce reprezintă un randament de circa 90% faţă de colorantul (1).

3. *Cloracilarea colorantului* (1^a). *Obţinerea colorantului* (1^b)

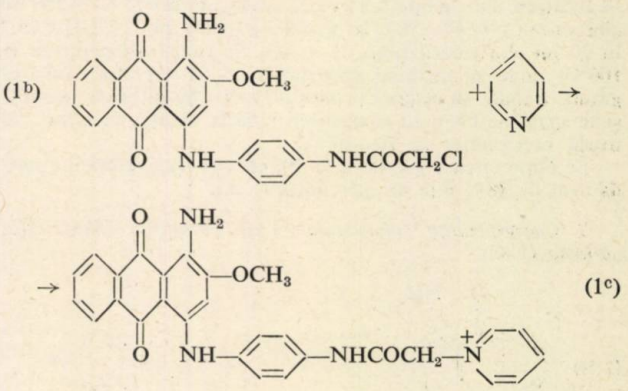


(1^a) + $ClCH_2 \cdot COCl \rightarrow$ (1^b)

Se introduc 7,2 g (0,02 moli) colorant (1^a) în 100 ml clorbenzen anhidru şi sub agitare; în soluţia obţinută se picură, timp de o oră, 3 g (0,028 moli) $ClCH_2COCl$ în 20 ml clorbenzen, la 50°C. După terminarea picurării se ridică treptat temperatura la 80°C, unde se mai menţine o oră. Se verifică cromatografic dispariţia colorantului (1^a) şi apoi la 50—60°C se filtrează cloracetilderivatul. Se spală pe filtru cu clorbenzen pînă la filtrat incolor. Precipitatul se usucă la 70°C.

Se obţin 7 g colorant (1^b), ceea ce reprezintă circa 80% randament faţă de produsul (1^a).

4. *Tratarea cu piridină a colorantului* (1^b). *Formarea colorantului cationic* (1^c)

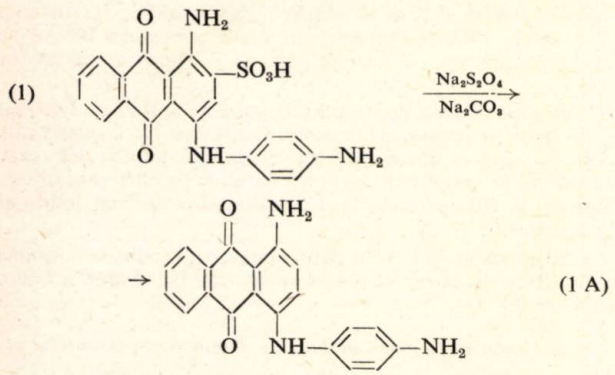


(1^b) $\rightarrow$ (1^c)

Tratarea cu piridină sau cuaternizarea se desfăşoară la 80—90°C. Se introduc 4 g colorant (1^b) în 40 g piridină şi se menţin 1—2 ore, sub agitare. Se iau probe pentru a se verifica perfecta solubilizare în apă a produsului, ceea ce arată că cuaternizarea este terminată. Se introduc apoi circa 200 ml apă şi se antrenează piridina în exces. Reziduul rămas se filtrează pentru îndepărtarea unor răşini formate. Filtratul, care reprezintă colorantul cationic solubilizat, se salifiază cu o soluţie de $ZnCl_2$ şi NaCl şi se filtrează.

Se obţin circa 5 g colorant cationic (1°) uşor solubil în apă.

5. *Eliminarea grupei* SO_3H *din colorantul* 1. *Colorantul* 1 (*A*)

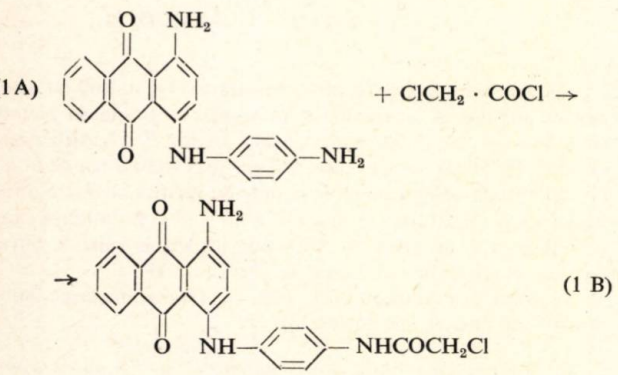


Se dizolvă 41 g (0, 1 moli) colorant 1 în 800 ml apă alcalinizată cu 10 g Na_2CO_3 şi la 80°C se adaugă sub agitare şi în porţiuni mici 20 g $Na_2S_2O_4$ (masa spumează). Se iau probe din masă şi se observă dispariţia coloraţiei din aureolă. Se definitivează reacţia la 100°C timp de 30 min.

Produsul se filtrează şi precipitatul se spală bine cu apă fierbinte pînă ce apa de spălare devine incoloră. Se usucă la 70—80°C.

Se obţin 29 g colorant (1 A), ceea ce reprezintă un randament de 90% faţă de colorantul 1.

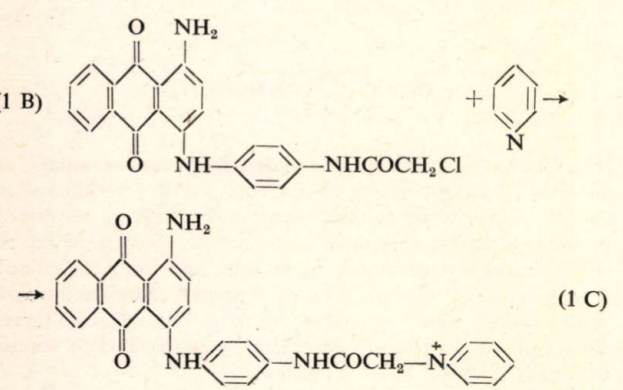
6. *Cloracilarea colorantului* (1 A). *Obţinerea colorantului* (1 *B*)



Se încălzesc sub agitare 6,5 g (0,02 moli) colorant (1 A) în 100 ml clorbenzen şi la 40—50°C se picură 3 g (0,028 moli) $ClCH_2COCl$ în 20 ml clorbenzen timp de o oră. Se ridică temperatura la 100°C, unde se menţine aproximativ 3—4 ore. În cromatogramă trebuie să dispară produsul (1 A). Se filtrează la 40°C şi se spală pe filtru cu clorbenzen pînă la incolor în filtrat. Se usucă precipitatul la 70—80°C.

Se obţin circa 7 g produs (1 B), ceea ce reprezintă un randament de 88% faţă de colorantul (1 A).

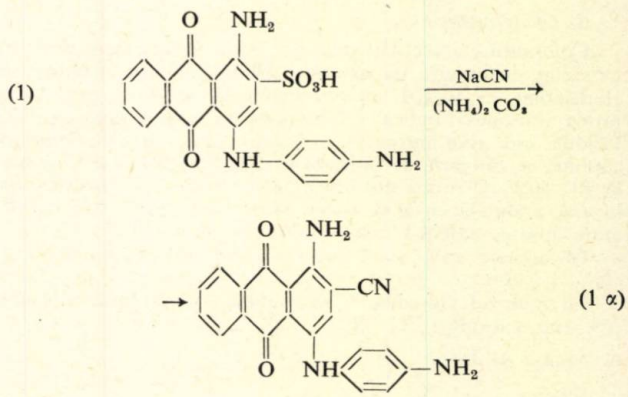
7. *Cuaternizarea colorantului* (1 B). *Formarea colorantului cationic* (1 C).



Se lucrează în aceleaşi condiţii ca în cazul (sintezei 4), cu deosebirea că se lucrează la reflux (115°C) şi reacţia durează mai mult — circa 3 ore.

În final, din 4 g colorant (1 B) se obţin, după salifiere, circa 5 g colorant cationic 1 C, uşor solubil în apă.

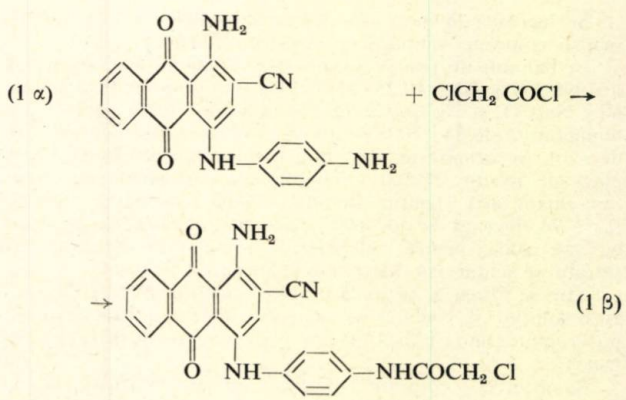
8. *Substituţia grupei* SO_3H *din colorantul* (1) *cu grupa*—CN— *Colorantul* (1α)



Se încarcă în autoclavă 1 500 ml apă, 18 g $(NH_4)_2CO_3$, 41 g (0,1 moli) colorant (1) şi 45 g NaCN. Se închide autoclava şi se menţine la 120—125°C (2—2,5 atm) timp de circa 4 ore. Produsul iniţial solubil devine insolubil, ca urmare a înlocuirii grupei SO_3H cu grupa CN. Se filtrează cald şi se spală foarte bine cu apă fierbinte pînă ce apa este complet incoloră. Precipitatul cromatografiat nu mai conţine urme din colorantul (1). Se usucă la 70—80°C.

Se obţin 30 g colorant (1α), ceea ce reprezintă un randament de circa 85% faţă de colorantul (1).

9. *Cloracilarea colorantului* (1 α). *Obţinerea colorantului* (1 β)*



Reacţia se desfăşoară mai greu. Alături de produsul acilat rezinifică parte din colorant şi se insolubilizează în clorbenzen. Încercările de a acila la temperaturi de 0°C cu încălzire ulterioară sau de a acila în piridină nu au dat rezultate bune.

Cele mai bune rezultate s-au obţinut în următoarele condiţii: s-au suspendat 7 g (0,02 moli) colorant (1 α) în 100 ml clorbenzen şi s-au picurat la 30°C, timp de o oră, 2,5 g (0,02 moli) $CH_2ClCOCl$ în 20 ml clorbenzen. Se menţine apoi la 70°C timp de 6—8 ore. Se filtrează la 40°C, se spală cu clorbenzen şi se usucă.

---

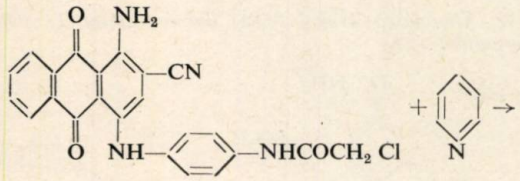
* Această sinteză nu a dus la obţinerea unui produs unitar. Întrucît ne interesa obţinerea colorantului cationic, impurităţile (de natură răşinoasă) din produsul (1 β) nu deranjau obţinerea colorantului cationic, deoarece aceste impurităţi se eliminau în faza de solubilizare în apă a colorantului (1 γ).

Cromatograma produsului indică, în afară de un produs acilat diferit de cel inițial (de colorantul 1 α), și o cantitate apreciabilă de rășini insolubile.

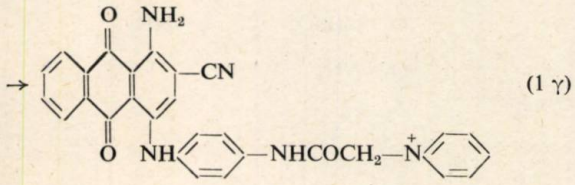
S-a trecut cu întreaga cantitate de produs obținut (circa 6 g) la faza de cuaternizare.

10. *Tratarea cu piridină a colorantului obținut în urmaacilării colorantului* (1 α). *Obținerea colorantului* (1 γ)

(1 β)



(1 γ)

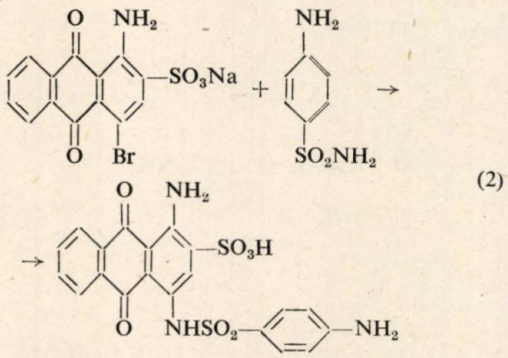


Produsul obținut în reacția precedentă (produs acilat 1 β cu rășini) s-a tratat la reflux 4 ore cu 30 ml piridină. S-a antrenat piridina și s-a filtrat reziduul rămas. În filtrat a trecut colorantul cationic solubilizat în apă. Din reziduu se mai poate extrage colorant prin spălare cu soluție diluată de acid acetic.

Filtratul și apa de spălare au fost salifiate cu $ZnCl_2$ și NaCl, obținîndu-se colorantul cationic (1 γ), solubil în apă acidulată cu acid acetic.

Schema 2

11. *Condensarea ABA cu p-aminobenzensulfonamida. Colorant* (2)



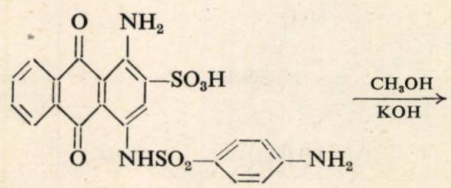
(2)

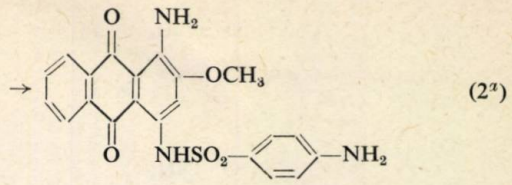
Într-un balon se introduc 1 500 ml apă, în care se dizolvă, la 50°C, 101 g (0,25 moli) ABA, 50 g Na_2CO_3, 5 g Cu_2Cl_2 și 52 g (0,03 moli) *p*-aminobenzensulfamidă. Se încălzește sub agitare la 80°C, unde se menține circa 4 ore, pînă ce o probă cromatografică indică numai urme slabe de ABA nereacționat. Se diluează cu încă 1 500 ml apă și se filtrează la 80°C. Filtratul se salifiază la 30°C cu circa 200—250 g sare pînă la salifierea totală a colorantului. Se filtrează colorantul și se spală pe filtru cu o soluție de 15% NaCl la 40°C, pînă la îndepărtarea completă a urmelor de ABA din precipitat. Se usucă la 60—70°C.

Se obțin 120 g colorant (2), care mai conține și o cantitate mică de sare, deoarece a fost salifiat și spălat cu NaCl. Cromatograma indică produs pur.

12. *Substituția grupei* SO_3H *din colorantul* (2) *cu grupa* $—OCH_3—$. *Colorant* (2^a)

(2)



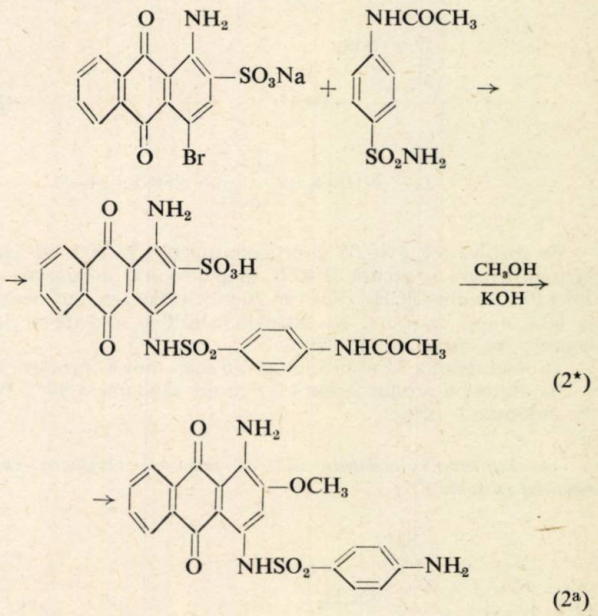


(2^a)

Un amestec de 47 g (0,1 moli) colorant (2) cu 350 ml CH_3OH și 130 g KOH s-a refluxat, la 87°C timp de 5 ore. Se iau probe pentru a observa dispariția colorantului (2) din masă. În final se adaugă circa 500 ml apă, se distilă alcoolul în exces, iar reziduul din balon se trece peste 1 500 ml apă caldă și se filtrează. Se spală cu apă caldă pînă ce apa de spălare devine incoloră. Precipitatul nu mai conține produs inițial 2 și este insolubil în apă. Se usucă la 50°C și se obțin 36 g colorant (2^a), ceea ce reprezintă un randament de 86% față de colorantul (2). Dacă se ține seama de faptul că în colorantul inițial 2 există și sare, randamentul este mai mare.

Observații. Întrucît reacția dintre ABA și *p*-aminobenzensulfonamidă (sinteza 11) se putea desfășura și prin legarea la grupa amino (nu la cea sulfamidică) s-au conceput două sinteze de intersecție prin care se putea demonstra că bromul din ABA a reacționat cu grupa sulfamidică, și nu cu grupa amino.

Prima sinteză de intersecție



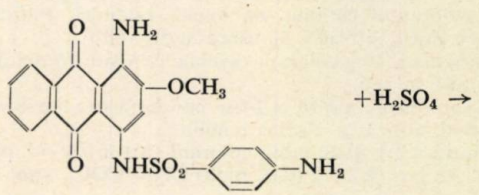
(2^*)

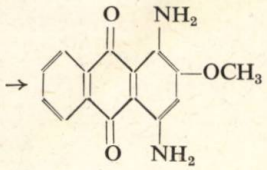
(2^a)

S-a pornit de la premisa că în prima fază bromul poate să reacționeze numai cu grupa sulfamidică, întrucît grupa amino este blocată. În a doua fază — de substituție a grupei SO_3H —, concomitent cu substituția grupei SO_3H cu grupa OCH_3, datorită mediului puternic alcalin existent, se va produce și hidroliza grupei acetil, așa încît, în final, trebuie să se obțină produsul (2^a) ceea ce ar demonstra presupunerea că reacția are loc la grupa sulfamidică.

Obținerea colorantului 2* a decurs în condiții similare cu (sinteza 11), iar substituția grupei SO_3H din colorantul 2* cu grupa OCH_3 a decurs în condiții analoge cu sinteza 12. Colorantul final este identic cu colorantul (2^a), atît după datele cromatografice, cît și după analizele tinctoriale.

A doua sinteză de intersecție



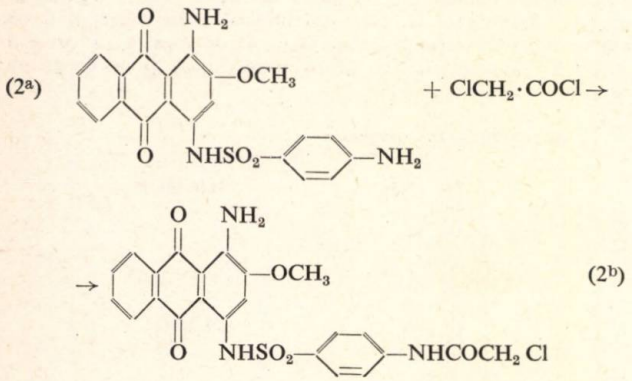


1,4-Diamino-2-metoxiantrachinona se obţine prin hidroliza acidă (cu H_2SO_4 concentrat) a 1-amino-2-metoxi-4-p-toluensulfonamidoantrachinonei [10]. În aceleaşi condiţii, trebuie să aibă loc şi hidroliza produsului (2^a), dacă posedă structura presupusă de autori.

Efectuînd hidroliza acidă a produsului (2^a) în condiţiile descrise în [10], s-a obţinut 1,4-diamino-2-metoxiantrachinona, identificată atît cromatografic, cît şi prin punct de topire.

În urma celor două sinteze de intersecţie efectuate s-a demonstrat structura coloranţilor (2) şi (2^a).

13. *Cloracilarea colorantului* (2^a). *Obţinerea colorantului* (2^b)

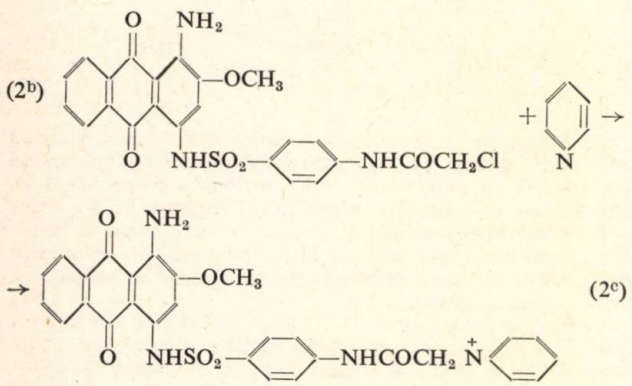


Se dizolvă 8,5 g (0,02 moli) colorant (2^a) în 100 ml clorbenzen, în care se picură la 40°C, timp de o oră, un amestec de 2,5 g (0,02 moli) $ClCH_2$. COCl în 20 ml clorbenzen. Se menţine la 60°C timp de 4 ore. Se filtrează la 40°C şi se spală cu clorbenzen. Se usucă la 60—70°C.

Cromatograma din precipitat nu mai indică produs (2^a).

Se obţin 9 g produs acilat (2^b) cu un randament 90% faţă de colorantul (2^a).

14. *Tratarea colorantului* (2^b) *cu piridină. Obţinerea colorantului cationic* (2^c)



Cuaternizarea se desfăşoară la 90—100°C, prin tratarea a 10 g (0,02 moli) colorant (2^b) cu 40 ml piridină. Pe măsură ce se desfăşoară reacţia, colorantul cationic format devine insolubil în piridină. Se adaugă 300 ml apă, se antrenează piridina şi se filtrează colorantul cationic de unele reziduuri. Filtratul se salifiază cu $ZnCl_2$ şi NaCl. Se usucă la 50—60°C.

Se obţin circa 10 g colorant cationic (2^c) sub formă de sare uşor solubilă în apă.

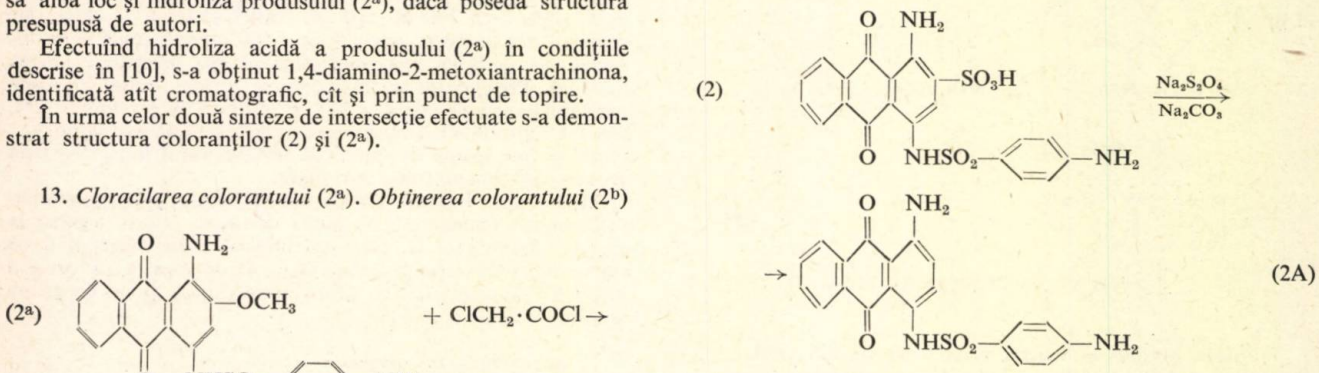
Observaţii. Sintezele 13 şi 14 se pot desfăşura într-o singură fază, evitînd utilizarea clorbenzenului.

Se dizolvă 8,5 g (0,02 moli) colorant (2^a) în 50 ml piridină şi la 20°C se picură 2,5 g (0,02 moli) $CH_2ClCOCl$, sub răcire

Reacţia este puternic exotermă, deoarece reacţionează mai întîi piridina cu clorura de cloracetil. Ulterior se încălzeşte masa treptat pînă la reflux, unde se menţine timp de o oră. În final se adaugă apă, se antrenează piridina în exces, se filtrează colorantul cationic solubilizat şi se salifiază cu $ZnCl_2$ şi NaCl.

În acest mod se lucrează mai simplu, se exclude folosirea clorbenzenului şi pierderile sînt mai mici.

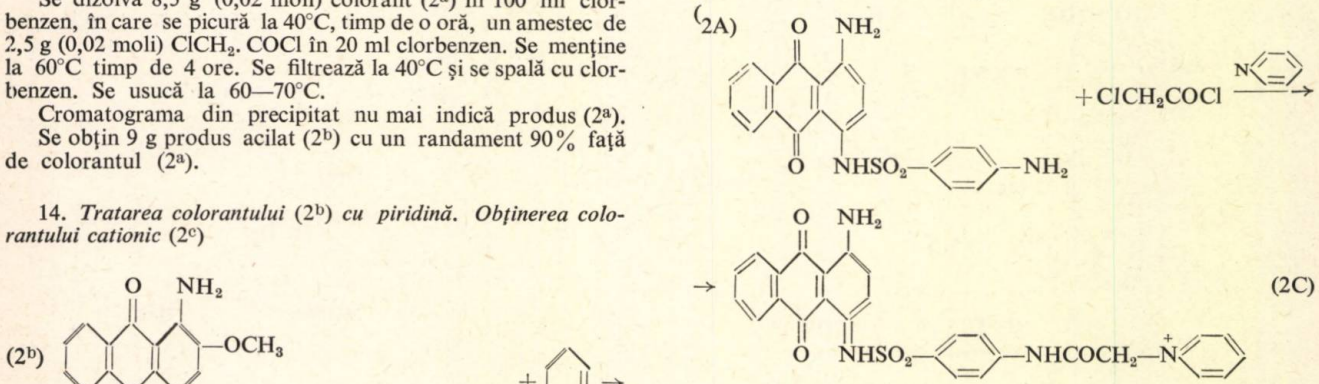
15. *Eliminarea grupei* SO_3H *din colorantul* (2). *Obţinerea colorantului* (2A)



Se dizolvă 24 g (0,05 moli) colorant (2) în 400 ml apă şi 8 g Na_2CO_3, şi sub agitare la 80°C se adaugă în porţiuni mici 12 g $Na_2S_2O_4$, urmărind dispariţia coloraţiei din aureolă. Se definitivează reacţia la 100°C, se filtrează fierbinte şi se spală cu apă caldă pînă la filtrat incolor. Precipitatul se usucă la 70°C.

Se obţin 17 g colorant (2A) insolubil în apă, ceea ce reprezintă un randament de circa 85% faţă de colorantul (2). Cromatograma colorantului (2A) indică substanţă pură.

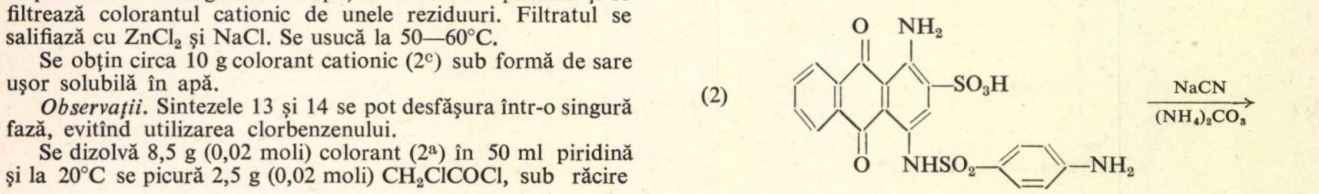
16. *Cloracilarea produsului* (2A) *şi tratarea cu piridină. Obţinerea colorantului cationic* (2C)

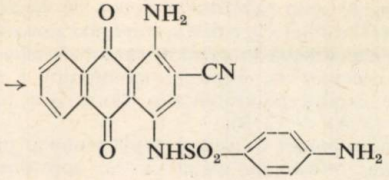


Încercările de acilare cu clorură de cloracetil în mediu de clorbenzen nu au dat rezultate bune (mult produs rezinificat), aşa încît s-a încercat să se lucreze ca la obţinerea colorantului cationic (2^c), adică să se efectueze acilarea în mediu de piridină, în care să se desfăşoare şi cuaternizarea.

Se dizolvă 8 g (0,02 moli) colorant (2A) în 40 ml piridină şi la 20°C se picură sub răcire 2,5 g (0,02 moli) clorură de cloracetil timp de o oră. Se încălzeşte apoi treptat la 80°C, unde se menţine timp de trei ore. Se verifică solubilitatea în apă a unei probe. Se introduc 300 ml apă, se antrenează piridina în exces şi se filtrează colorantul solubilizat. Soluţia de colorant se salifiază cu $ZnCl_2$ şi NaCl. Se filtrează şi se usucă. Colorantul cationic (2C) este uşor solubil în apă.

17. *Substituţia grupei* SO_3H *din colorantul* (2) *cu grupa* —CN. *Obţinerea colorantului* (2α)





(2α)

S-a lucrat în condiţii similare cu sinteza 8. Temperatura de 120°C este insuficientă pentru cianurare. Condiţiile optime au fost 135—140°C (3,5—4 atm), iar timpul de reacţie 2 ore.

În autoclavă s-au introdus 47 g (0,1 moli) colorant (2), 1 500 ml apă, 20 g $(NH_4)_2CO_3$ şi 45 g NaCN.

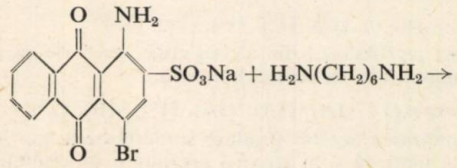
În final, masa se filtrează fierbinte, se spală cu apă fierbinte pînă la filtrat incolor. Produsul se usucă la 70°C.

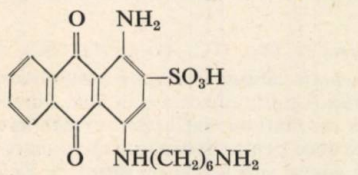
Se obţin 35 g produs (2α), ceea ce reprezintă un randament de 87% faţă de colorantul (2). Probele cromatografice indică produs pur, fără urme de alţi coloranţi.

Încercările de acilare cu $ClCH_2COCl$ a colorantului (2α) nu au dat rezultate pozitive. Colorantul (2α) nu se acilează nici în piridină cu clorură de cloracetil.

Schema 3

18. *Condensarea* ABA *cu hexametilendiamină. Colorantul* (3)



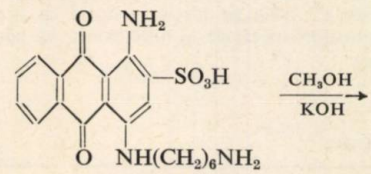


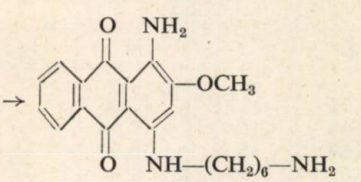
(3)

Se condensează 101 g ABA (0,25 moli) cu 43 g (0,37 moli) hexametilendiamină în 2 000 ml apă, 50 g Na_2CO_3 şi 5 g Cu_2Cl_2. Se ridică temperatura treptat la 70—80°C, unde se menţine circa 3 ore. Se trece continuu un curent de azot prin masă. Produsul se filtrează la cald, după o prealabilă alcalinizare cu NaOH, întrucît este greu solubil. După neutralizare şi salifiere cu NaCl, precipită colorantul (3), care se filtrează şi se spală cu soluţie 5—10% NaCl pentru îndepărtarea eventualelor urme de ABA. Cromatograma precipitatului indică produs pur. Se usucă la 70°C.

Se obţin 102 g produs (3), ceea ce reprezintă un randament de 98% faţă de ABA.

19. *Substituţia grupei* SO_3H *din colorantul* (3) *cu grupa* OCH_3. *Obţinerea colorantului* (3ª)



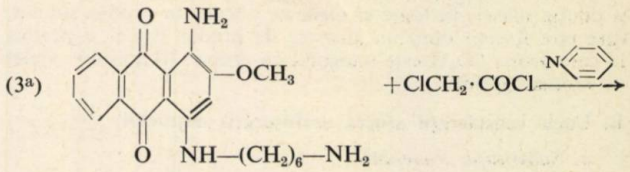


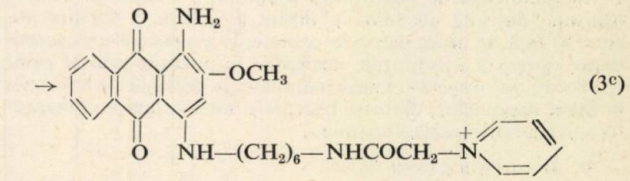
(3ª)

Se refluxează la circa 80°C cu un amestec format din 42 g (0,1 moli) colorant (3) şi 350 ml CH_3OH în care s-au dizolvat 130 g KOH. Reacţia durează 2—3 ore. Se adaugă apoi circa 500 ml apă şi se antrenează alcoolul metilic în exces. Masa din balon se toarnă pe 2 000 ml apă şi se filtrează suspensia obţinută la 50—60°C. Se spală cu apă caldă pînă ce apa de spălare devine incoloră.

Precipitatul se usucă la 60—70°C. Se obţin 30 g produs (3ª). ceea ce reprezintă un randament de 84% faţă de produsul (3), Cromatograma indică produs curat.

20. *Acilarea produsului* (3ª) *şi tratarea cu piridină. Obţinerea colorantului cationic* (3ᶜ)





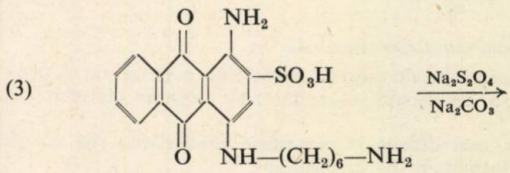
(3ᶜ)

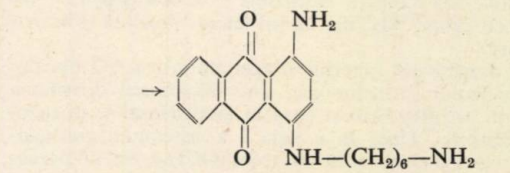
Acilarea separată se desfăşoară în condiţii mai dificile, cu obţinere de produse răşinoase, aşa încît acilarea s-a efectuat în piridină, cu obţinerea directă a colorantului cationic.

La 5°C se dizolvă 7,5 g (0,02 moli) colorant 3ª în 50 ml piridină şi se picură timp de o oră 2,5 g (0,02 moli) clorură de cloracetil. Se urcă temperatura treptat, timp de o oră, la 80°C şi se menţine la această temperatură timp de 2—3 ore. Se introduc 300 ml apă şi se antrenează piridina. Soluţia de colorant cationic se filtrează de produsul răşinos. Filtratul se salifiază cu $ZnCl_2$ şi NaCl. Precipitatul colorantului cationic (3ᶜ) se filtrează şi se usucă la 50—60°C.

Cromatograma arată produs curat.

21. *Eliminarea grupei* SO_3H *din colorantul* (3). *Obţinerea produsului* (3A)





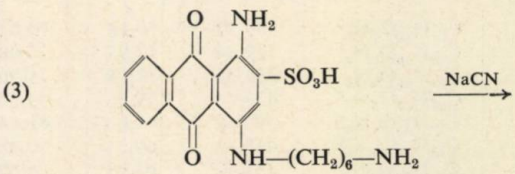
(3A)

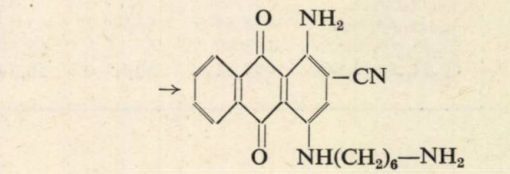
Se dizolvă 21 g (0,05 moli) colorant (3) în 400 ml apă şi 16 g Na_2CO_3 şi apoi se adaugă în porţiuni mici, timp de o oră, la 80°C, 12 g $Na_2S_2O_4$. Se definitivează reacţia la 100°C. Colorantul format devine insolubil în apă. Se filtrează fierbinte şi se spală pe filtru cu apă caldă pînă ce apa de spălare este incoloră.

Se usucă colorantul la 60—70°C. Se obţin 14 g colorant (3A), ceea ce reprezintă un randament de 85% faţă de colorantul (3).

Încercările de a acila colorantul (3 A) nu au dat rezultate. Nu s-a reuşit obţinerea colorantului cationic nici prin acilarea în piridină.

22. *Substituţia grupei* SO_3H *din colorantul* (3) *cu grupa* CN





Încercările de cianurare a colorantului (3) nu au dat rezultate.

În aceste încercări a variat temperatura de reacție între 90 și 140°C, agentul alcalin [$(NH_4)_2CO_3$, K_2CO_3 etc.], precum și diluția masei. În toate cazurile se obține un produs solubil, care este format dintr-un amestec de produs inițial și produs în care grupa SO_3H este înlocuită cu grupa OH (produs violet pe cromatogramă).

B. Unele considerații asupra desfășurării sintezelor

a. *Substituția bromului*

În toate cazurile, substituția bromului a decurs cu destulă ușurință, datorită efectului labilizant al grupei C=O din poziția 10 față de brom, care, în calitate de grupare electroacceptoare, ușurează substituțiile nucleofile în pozițiile orto și para.

Totuși, se observă o viteză mai mare de desfășurare a reacției în cazul diaminelor, datorită bazicității lor mai mari, comparativ cu aminobenzensulfonamida.

b. *Substituția grupei* SO_3H

Toate substituțiile grupei SO_3H, după înlocuirea bromului, sînt labilizate de grupa C=O din poziția 10 (respectiv para față de SO_3H) și sînt în funcție în mare măsură și de agentul nucleofil cu care se face substituția. Astfel, cu cît reactantul nucleofil este mai puternic nucleofil (RO^-), substituția se face mai ușor decît în cazul unui reactant slab nucleofil (CN^-). Substituenții din poziția 4 donori de electroni vor micșora într-o oarecare măsură efectul activant al grupei CO în cazul substituțiilor nucleofile din 2. Cu cît bazicitatea substituentului din 4 este mai mare, cu atît substituția nucleofilă în 2 este mai îngreuiată, în special, în cazul în care reactantul nucleofil este mai slab.

Acestea sînt considerentele pe baza cărora se explică ușurința cu care au avut loc substituțiile $SO_3H \rightarrow OCH_3$ [coloranții (1^a), (2^a), (3^a) și $SO_3H \rightarrow H$ (coloranții (1A), (2A), (3A) și greutățile întîmpinate la substituțiile de tipul $SO_3H \rightarrow CN$ coloranții (1α), (2α)], precum și imposibilitatea desfășurării reacției (3) → (3α).

c. *Cloracilarea și cuaternizarea*

Cuaternizarea produselor cloracilate nu a prezentat o problemă. Ea se desfășoară ușor datorită clorului deosebit de reactiv.

Problema mai dificilă o constituie cloracilarea (fie că se execută în clorbenzen, fie în piridină).

Cloracilarea este o reacție electrofilă și se desfășoară cu atît mai ușor, cu cît grupa NH_2 din lanțul lateral prezintă o bazicitate mai mare.

Un efect dezactivant puternic îl exercită grupa CO din poziția 10 a nucleului antrachinonic, care micșorează densitatea de electroni în pozițiile orto și para în mod deosebit, în cazul reacțiilor electrofile. Dacă în poziția 2 a sistemului antrachinonic există o grupă donoare de electroni (OCH_3), efectul dezactivant al grupei CO, față de reacția de cloracilare, este micșorat. Dacă în poziția 2 se află o grupare acceptoare de electroni (CN), efectul dezactivant al grupei CO se intensifică, datorită micșorării densității de electroni în tot nucleul, iar atacul substituentului electrofil este îngreuiat.

În felul acesta se explică desfășurarea relativ ușoară a reacțiilor de cloracilare în cazul existenței în poziția 2 a nucleului antrachinonic al unui substituent donor de electroni (OCH_3) (coloranții (1^b), (2^b), (3^b), o desfășurare mai greoaie (coloranții (1B), (2C) și mai dificilă în cazul în care în poziția 2 există un substituent acceptor de electroni (colorantul 1 β). Aceleași considerente explică imposibilitatea cloracilării în cazurile 2 → (2 β) și (3 A) → (3 B).

Totuși, acest punct de vedere explică numai parțial datele experimentale, influențele reciproce ale substituenților fiind mai complexe.

C. Purificarea produselor obținute

În vederea analizelor produsele obținute au fost purificate.

Coloranții acizi (1), (2), (2*), (3)

Coloranții au fost purificați, în primul rînd, de urmele de NaCl pe care le conțineau, întrucît au fost separați prin salifiere sau prin acidulare. Sub formă de acizi liberi sînt mai greu solubili în apă decît sub formă de săruri de sodiu.

De aceea au fost redizolvați într-o cantitate mare de apă și reprecipitați cu HCl diluat. Au precipitat acizii liberi care s-au filtrat și s-au spălat pe filtru cu apă rece pînă la îndepărtarea urmelor de acizi (se pierde și ceva colorant).

După uscare la 70—80°C s-au recristalizat din solvenți organici: alcool etilic absolut sau acetonă.

Coloranții (1^a), (2^a), (3^a), (1α), (2α)

Au fost recristalizați din alcool etilic, cu toate că prezintă o solubilitate destul de redusă în acesta.

Coloranții (1A), (2A), (3A), (1^b), (1B), (2^b)

Recristalizarea acestor produse se desfășoară mai bine din acetonă cu toate că și în acetonă prezintă o solubilitate relativ scăzută.

Coloranții (1^c), (1C), (1γ), (2^c), (2C), (3^c)

Toți coloranții cationici prezintă solubilitate bună în apă. Au fost purificați prin redizolvare în apă, filtrare și prin adăugarea de mici cantități de NaCl pentru resalifiere. Pe filtru s-au spălat cu apă rece pentru îndepărtarea în mare parte a NaCl. Întrucît ei se găsesc sub formă de săruri cu $ZnCl_2$, purificarea de restul anorganic nu s-a efectuat.

Produsele sintetizate nu au putut fi identificate în privința punctelor de topire. Toți coloranții obținuți, în afara celor cationici, se descompun la temperaturi mai mari de 250°C, ceea ce este, în general, caracteristic pentru substanțe cu mase moleculare mari și cu o structură asemănătoare cu cele sintetizate de noi.

Coloranții cationici se înmoaie la temperaturi de ordinul a 80—90°C. Acest fapt este, de asemenea, caracteristic pentru coloranții cationici cuaternizați cu piridină.

4. Analizele efectuate și discutarea lor

În această lucrare se vor prezenta datele analizelor elementare și ale cromatografiei pe hîrtie, urmînd ca prezentarea și discutarea analizelor spectrale și tinctoriale să se facă într-o lucrare viitoare.

Tabela 1

REZULTATELE ANALIZELOR ELEMENTARE

Nr. crt.	Produsul	Formula brută	Masa moleculară	C, %		H, %		N, %		Cl %	
				I	II	I	II	I	II	I	II
1	1^a	$C_{21}H_{17}O_3N_3$	359,37	70,18	70,04	4,76	4,72	11,69	11,06	—	—
2	1A	$C_{20}H_{15}O_2N_3$	329,34	72,93	73,08	4,58	4,36	12,75	12,31	—	—
3	1 α	$C_{21}H_{14}O_2N_4$	354,35	71,18	71,50	3,97	3,69	15,81	15,60	—	—
4	2^a	$C_{21}H_{17}O_5N_3S$	423,43	59,56	59,30	4,04	4,02	9,92	9,67	—	—
5	2A	$C_{20}H_{15}O_4N_3S$	393,40	61,06	61,14	3,83	3,80	10,68	10,46	—	—
6	2α	$C_{21}H_{14}O_4N_4S$	418,41	60,28	60,48	3,36	3,30	13,38	13,25	—	—
7	3^a	$C_{21}H_{25}O_3N_3$	367,42	68,64	68,60	6,85	6,81	11,43	11,30	—	—
8	3A	$C_{20}H_{23}O_2N_3$	337,40	71,19	71,31	6,86	6,81	12,45	12,31	—	—
9	1^b	$C_{23}H_{18}O_4N_3Cl$	435,85	63,38	63,42	4,15	4,12	—	—	8,13	8,08
10	1B	$C_{22}H_{16}O_3N_3Cl$	405,82	65,11	65,20	3,97	3,72	—	—	8,73	8,59
11	2^b	$C_{23}H_{18}O_6N_3SCl$	499,91	55,25	55,34	3,62	3,59	—	—	7,09	7,13

I — calculat.
II — găsit.

Tabela 2

Nr. cromat.	Componenţii	Eluantul	R_f — urile şi culorile obţinute	Observaţii
I	ABA + 1 + 2 + 3	10 p. alc. butilic + 2 p. alc. etilic + lop. apă + 0,1 p. NH_3 25%	$R_{f_{ABA}}$ = 0,86 — portocaliu R_{f_1} = 0,80 — verde-albăstrui R_{f_2} = 0,79 — violet R_{f_3} = 0,71 — albăstrui	
II	1 + 1^a + 1A + 1α	lop. alc. butilic + 2 p. alc. etilic + 4p. apă + 0,1 p. NH_3 25%	R_{f_1} = 0,85 — verde-albăstrui $R_{f_1{}^a}$ = 1 — violet-albăstrui $R_{f_{1A}}$ = 0,95 — albăstrui-verzui $R_{f_{1\alpha}}$ = 0,95 — verde	
III	1^a + 1^b + 1^c	acid acetic 80% (hîrtia a fost impregnată cu soluţie alcoolică de α-bromnaftalină)	$R_{f_1{}^a}$ = 0,82 — violet-albăstrui $R_{f_1{}^b}$ = 0,32 — bordo $R_{f_1{}^c}$ = 1 — violet-roşcat	
IV	1A + 1B	5 p. apă + 5 p. acid acetic glacial + 0,2p. piridină	$R_{f_{1A}}$ = 0,82 — albastru-verzui $R_{f_{1B}}$ = 0,94 — violet-albăstrui	
V	1B + 1C	10 p. alc. butilic + 2 p. alc. etilic + 10 p. apă + 0,1 p. NH_3 25%	$R_{f_{1B}}$ = 1 — violet-albăstrui $R_{f_{1C}}$ = 0,62 — violet	
VI	1α + 1γ	10 p. alc. butilic + 2 p. alc. etilic + 4 p. apă + 0,1 p. NH_3 25%	$R_{f_{1\alpha}}$ = 1 — verde $R_{f_{1\gamma}}$ = 0,74 — verde-albăstrui	
VII	2 + 2^a + 2A + 2α	10 p. apă + 2 p. pyridină + 0,1 p. NH_3 25%	R_{f_2} = 0,91 — violet $R_{f_2{}^a}$ = 0,84 — roz-albăstrui $R_{f_{2A}}$ = 0,81 — violet-roşcat $R_{f_{2\alpha}}$ = 0,80 — violet	
VIII	2 + 2*	50 p. apă + 1 p. NH_3 25%	R_{f_2} = 0,36 — violet $R_{f_2{}^*}$ = 0,58 — bordo	
IX	2 + 2^a + 2^a (din 2*)	10 p. apă + 2 p. piridină + 0,1 p. NH_3 25%	R_{f_2} = 0,91 — violet $R_{f_2{}^a}$ = 0,84 — roz-albăstrui $R_{f_2{}^a}$ = 0,84 — roz-albăstrui (din 2*)	produsul 2^a este identic cu produsul rezultat în urma substituţiei grupei SO_3H cu grupa OCH_3 din produsul 2*
X	2^a + 2^b + 2^c	10 p. apă + 10 p. acid acetic glacial	$R_{f_2{}^a}$ = 0,87 — roz-albăstrui $R_{f_2{}^b}$ = 0,83 — roz-albăstrui $R_{f_2{}^c}$ = 0,88 — roz-albăstrui	La lampa de cuarţ 2^a — are fluorescenţă roz 2^b — are fluorescenţă roz albăstrui
XI	2A + 2C	10 p. apă + 2 p. piridină + 0,1 p. NH_3 25%	$R_{f_{2A}}$ = 0,63 — violet-roşcat $R_{f_{2C}}$ = 0,50 — roz-albăstrui	
XII	3 + 3^a	20 p. apă + 5 p. piridină + 0,1 p. NH_3 25%	R_{f_3} = 0,94 — albastru $R_{f_3{}^a}$ = 0,86 — violet	
XIII	3 + 3A	10 p. alc. butilic + 2 p. alc. etilic + 4 p. apă + 0,1 p. NH_3 25%	R_{f_3} = 0,86 — albastru $R_{f_{3A}}$ = 0,97 — violet-albăstrui	
XIV	3^a + 3^c	10 p. alc. butilic + 2 p. alc. etilic + 10 p. apă + 0,1 p. NH_3 25%	$R_{f_3{}^a}$ = 0,37 — violet $R_{f_3{}^c}$ = 0,16 — violet	

a. *Analiza elementară*

Analiza elementară a fost efectuată pentru cîteva dintre produsele necitate în literatura de specialitate şi care se pretau unei analize elementare, în sensul că au putut fi obţinute în stare pură. De exemplu, cei şase coloranţi cationici obţinuţi, cu toate că nu sînt citaţi în literatură, nu au putut fi supuşi analizei elementare, datorită urmelor de săruri pe care le aveau şi care nu se pretau combustiei.

S-a considerat, de asemenea, suficientă analiza numai a cîtorva coloranţi din fiecare schemă, întrucît rezultatele obţinute puteau da indicaţii şi asupra produselor finale care au fost sintetizate (coloranţii cationici).

S c h e m a I

Au fost analizate produsele: (1^a), (1^b), (1A), (1α), (1B).

S c h e m a II

Au fost analizate produsele: (2^a), (2^b), (2A), (2α).

S c h e m a III

Au fost analizate produsele: (3^a), (3A).

Pentru produsele: (1^a), (1A), (1α), (2^a), (2A), (2α), (3^a), (3A) s-au executat semimicrocombustii pentru determinarea conţinutului de C, H, N.

Pentru produsele: (1^b), (1B), (2^b) s-au efectuat semimicrocombustii pentru determinarea conţinutului de C, H, Cl.

Analiza elementară s-a efectuat cu produse de două şi trei ori recristalizate şi numai după ce cromatogramele indicau substanţe fără nici un fel de impurităţi.

Rezultatele analizelor elementare corespund cu datele rezultate din calcul.

b. *Analiza cromatografică*

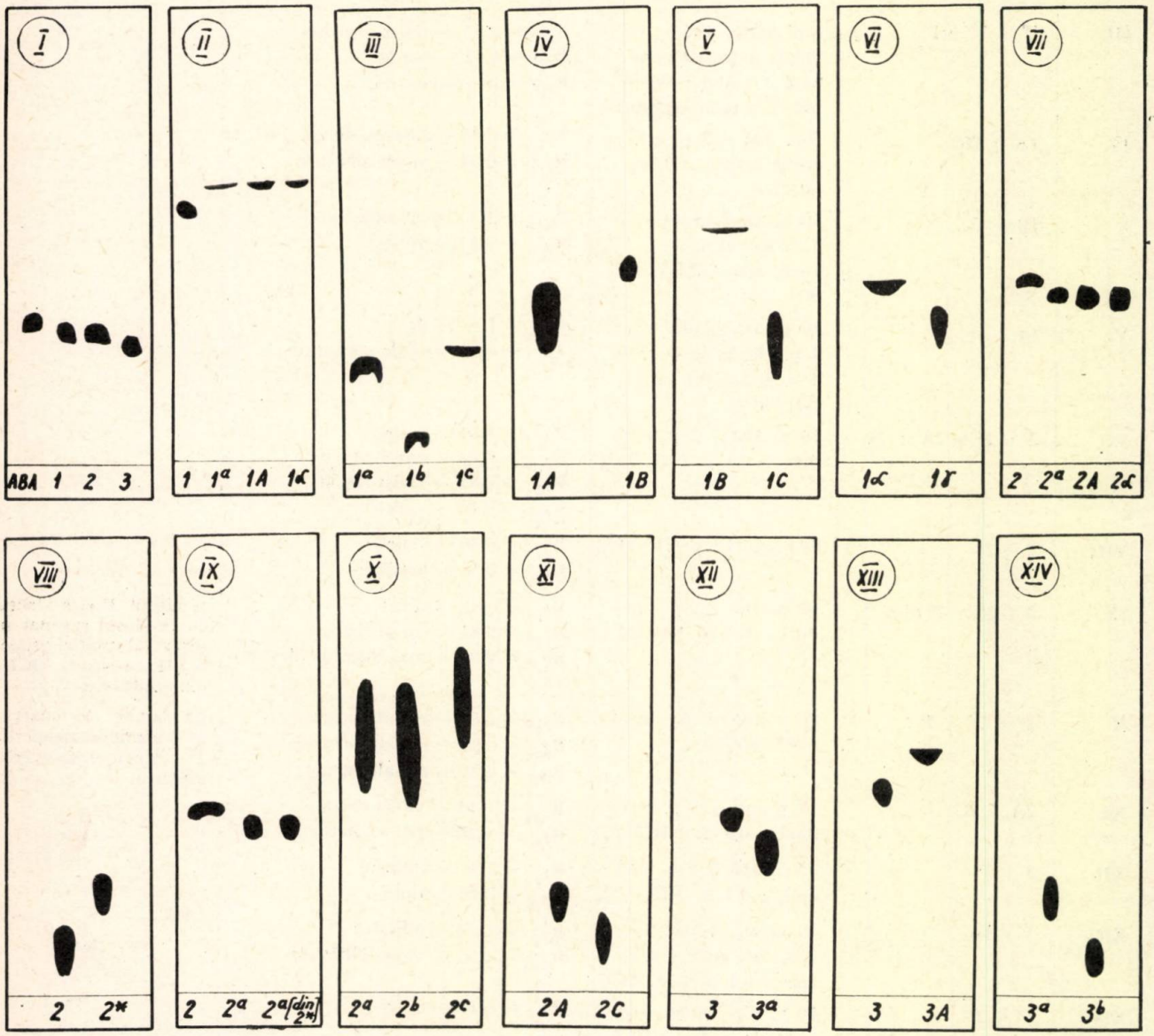
Analizele cromatografice s-au executat pe hîrtie MN-261 în sistem ascendent. Cromatografia pe hîrtie a permis să se

Datele analizei cromatografice au permis să se tragă concluzia că produsele care urmau să fie supuse analizei spectrale prezintă un înalt grad de puritate.

Concluzii

1. Pornind de la acidul bromaminic, s-au obţinut o serie de coloranţi acizi, de dispersie şi cationici. Numeroşi coloranţi sintetizaţi, nu sînt citaţi în literatura de specialitate (1^a, 1^b, 1^c, 1A, 1B, 1C, 1α, 1γ, 2^*, 2^a, 2^b, 2^c, 2A, 2C, 2γ, 3^a, 3^c, 3A). În total s-au obţinut 21 de coloranţi, dintre care: 4 coloranţi acizi, 11 coloranţi de dispersie şi 6 coloranţi cationici.

2. În lucrare se arată atît modul general al desfăşurării sintezelor — condensarea, substituţia grupei SO_3H cu H, OCH_3, CN—, cloracilarea şi cuaternizarea, cît şi fiecare sinteză este



urmărească desfăşurarea sintezelor — dispariţia materiilor prime din amestecul de reacţie — cît şi demonstrarea purităţii produselor supuse analizelor elementare şi spectrale.

În cadrul fiecărei sinteze efectuate s-a indicat eluantul cu care s-a lucrat la cromatografierea produsului rezultat.

În continuare se va arăta detaliat modul în care s-a efectuat cromatografierea, precum şi R_f-urile obţinute pe respectivii eluanţi.

În general, s-a lucrat cu 2, 3 sau 4 puncte pe hîrtie, substanţele fiind astfel alese încît din cromatogramă să rezulte că produsul iniţial nu este conţinut în produsul final, pe de o parte, iar pe de altă parte să rezulte că produsele supuse cromatografierii sînt pure.

descrisă aparte, indicîndu-se modul de lucru, controlul reacţiei randamentele obţinute etc. Se dau, de asemenea, explicaţii de natură teoretică care arată de ce unele reacţii se desfăşoară mai lent sau de loc şi de ce altele decurg cu viteză mare.

3. Cu ajutorul a două sinteze de intersecţie, s-a demonstrat structura coloranţilor (2) şi (2^a).

4. Produsele sintetizate au fost purificate şi supuse analizelor elementare şi cromatografiei pe hîrtie.

5. Analiza elementară a indicat o bună concordanţă cu datele calculate teoretic.

6. Analizele cromatografice pe hîrtie au scos în evidenţă atît puritatea produselor sintetizate, cît şi posibilitatea destul de simplă de a urmări desfăşurarea reacţiilor.

Bibliografie

1. Pat. german 263395, În: Frdl. XI, 555.
2. Ullman, F. În: Ann. 381, 1, 1911; pat. german 221853, 1909. În: Frdl- X, 703.
3. Sanielevici, H. şi Floru, L. Sinteza intermediarilor aromatici şi a coloranţilor, Ed. tehnică, 1965, p. 325.
4. Pat. englez 754902. În: C.A., 51, 1957, p. 12 146.
5. Pat. german 265727, 266563. În: Frdl. XI,556.
6. Pat. S.U.A. 2640060. În: C.A. 48, 1954, p. 8 676.
7. Pat. R.F.G. 956263. În: Ref. Jurn., XIII, 1958, p. 344.
8. Pat. R.F.G. 1142174. În: Ref. Jurn., XIV, 1964, p. H 173;
9. BIOS 1484, 56.
10. FIAT 1313, 2, 202, pat. englez 402505.
11. Pat. S.U.A. 1903862. În: Zbl. II, 1933, p. 1 766; pat, francez 43480. În: Zbl. I, 1935, p. 1937; pat. englez 419374. În: Zbl. II, 1935, p. 280; pat. german 632911. În: Frdl. XXI şi C.A., 31, 1937, p. 114.
12. Pat. englez 299279. În: C.A., 23, 1929, p. 3 235; pat. francez 662908 În: C.A., 24, 1930, p. 379; pat. englez 311977. În: C. A. 24, 1930, p. 865.
13. Pat. german 263395. În: Frdl. XI, 555; pat. englez 289097. În: C.A., 23, 1929, p. 609; pat. german 530135. În: C.A., 25, 1931, p. 5 178; pat. S.U.A. 1841997. În: C.A., 26, 1932, p. 1623; pat. francez 712221; În: C.A., 26, 1932, p. 1 942; pat. S.U.A. 2413790. În: C.A., 41, 1947, p. 2 445.
14. Pat. Cehoslovac 105953. În: Ref. Jurn. XIII, 1964, p. H 125.
15. Pat. S.U.A. 2135346. În: C.A., 33, 1939, p. 1 155; pat. S.U.A. 2251688. În: C.A., 35, 1941, p. 6979; pat. S.U.A. 2360010. În: C.A., 39, 1945, p. 946; pat. elveţian 270049, 272150. În: C.A., 46, 1952, p. 1 046 şi 3 083. pat. S.U.A. 2581016. În: C.A., 46, 1952, p. 9 608; pat. englez 664839. În: C.A. 47, 1953, 615.
16. FIAT 1313, 2, 213.
17. Pat. polonez 45480.
18. Pat. englez 659684. În: C.A., 46, 1952, p. 1 0207; pat. englez 598797- În: C.A., 42, 1948, p. 7 992;
19. Pat. german 280646. În: Frdl., XII, p. 453; FIAT 764;
20. Pat. englez 276408; pat. german 456114, 485521. În: Frdl. XVI, p. 1 304, 1306; FIAT 1313, 2, 213.
21. Pat. S.U.A. 2649465, 2659736. În: C.A., 48, 1954, 6 136; pat. R.F.G. 836980. În: Zbl. 1955, p. 3 987; şi 933353. În: C.A. 50, 1956, p. 298.
22. Pat. german 511043. În: Frdl. XVII, p. 1 194; FIAT 764.
23. Pat. german 280646. În: Frdl. XII, p. 453; BIOS 987, p. 133–135.
24. Pat. german 469563. În: Frdl. XVI, p. 1 306; BIOS 987, p. 133–135.
25. Pat. german 635464. În: Frdl. XXIII, p. 955.
26. Pat. german 555966. În: Frdl. XIX, p. 1 990.
27. FIAT 1313, 2, 227.
28. FIAT 1313, 2, p. 228–230; pat. german 644408. În: Frdl. XXIII, p. 961; pat. S.U.A. 2407704; pat. englez 610808.
29. Pat. german 618000. În: Frdl. XXII, p. 1 046; FIAT 1 313, 230; pat. francez 777164.
30. Pat. francez 785494.
31. Pat. englez 419990.
32. Pat. Elveţia 301821. În: Zbl., 1955, p. 10 387; pat. Elveţia 303914. În: Zbl. 1956, p. 5 968; pat. englez 712047; pat. R.F.G. 932488; În: Zbl. 1956. p. 576.
33. Pat. englez 430160.
34. Reichel, J. Tehnologia coloranţilor antrachinonici, Ed. Academiei R.P.R., 1962, p. 413.
35. Pat. R.F.G. 956263. În: Ref. Jurn. XIII, 1958, p. 344.
36. Tundo. În: Bull. Sci. Fac. Chim. Ind. Bologna, nr. 3, 15, p. 100.
37. Pat. Elveţia 333179. În: Ref. Jurn. XV 1960, p. 416.
38. Pat. R.F.G. 1117244. În: Ref. Jurn. XIII, 1963, p. 532.
39. Pat. R.F.G. 1018569. În: Ref. Jurn. XV, 1959, p. 362.
40. Pat. S.U.A. 2740796. În: Ref. Jurn. I, 1958, p. 2 248; pat. francez 1110959. În: Ref. Jurn. XII, 1958, p. 353; pat. elveţian, 313562. În: Ref. Jurn. XI, 1959, p. 351; pat. francez 1 150 966. În: Ref. Jurn. XII, 1960, p. 565; pat. francez 1149967. În: Ref. Jurn. XI, 1960, p. 397; pat. englez 852604 În: Ref. Jurn. XII, 1961, p. 448; pat. R.F.G. 1052016. În: Ref. Jurn. XV, 1962, p. 426; pat. R.F.G. 1109290. În: Ref. Jurn. X, 1963, p. H 92; pat. R.F.G. 1124171, 1124172. În: Ref. Jurn. XIII, 1963, p. H 152–153.
41. Pat. polonez 48011. În: Ref. Jurn. XXIII, 1964, p. H 241.
42. Pat. francez 811890.
43. Pat. elveţian 292683, 298886. În: Zbl. 1956, p. 3 157; pat. elveţian 294565, 303553. În: Zbl. 1956, p. 2 034.
44. Pat. englez 478665. În: Zbl. I, 1938, p. 4723; Reichel, J. Balint, A. Omagiu lui Traian Săvulescu, 1959, p. 1149.
45. Pat. francez, 789221. În: Zbl. I, 1937 p. 1026 şi 1136580. În: Teintex, 1957, p. 797; Reichel, J. şi Demian, A. În: Studii şi cercetări ştiinţifice, chimie, Academia R.P.R. – Timişoara, VII, nr. 1–2, 1960, p. 99.
46. Pat. englez 772030. În: Ref. Jurn. I, 1960, p. 340.
47. Pat. englez 781930. În: Ref. Jurn. XX, 1959, p. 354; pat. englez 843958. În: Ref. Jurn. XVIII, 1959, p. 368.
48. Pat. englez 803473. În: Ref. Jurn. IV, 1960, p. 404.
49. Pat. elveţian 329378. În: Ref. Jurn. XII, 1960, p. 565; pat. elveţian 365.471; În Ref. Jurn. V, 1964, p. H 149; pat. elveţian 367.916; În Ref. Jurn. XXIV, 1964, p. H. 171; pat. elveţian 370180. În: Ref. Jurn. XXIII, 1964, p. H 242.
50. Pat. englez 381954; pat. francez 750329, 804457; pat. englez 420688 Seidenfeden, Melèand Textilberichte 32, 1951, p. 57.
51. Pat. englez 719177. În: Zbl. 1956, p. 4001; pat. englez 744441. În: J. Soc. Dyers Color. 72, 1956, p. 302.
52. Pat. cehoslovac 86679. În: Ref. Jurn. XXII, 1960, p. 362; 87954. În: Ref. Jurn. XV, 1960, p. 417.
53. Pat. elveţian 340933. În: Ref. Jurn. XIII, 1961, p. 442.
54. Pat. german 632379. În: Frdl. XXIII, p. 969; FIAT 1313, 2, 238.
55. Pat. R.F.G. 1098651. În: Ref. Jurn. XX, 1962, p. 387.
56. Pat. R.F.G. 1028717. În: Ref. Jurn. XVIII, 1959, p. 344; 1032866. În: Ref. Jurn. VIII, 1960, p. 378.
57. Pat. S.U.A. 1207981.
58. Fox. În: J. Soc. Dyers Color. 73, 1957, p. 402; pat. german 775802.
59. Pat. englez 495375.
60. Joshi, Tilak, Venkataraman. În: Proc. Indian Ac. Sci, 32 A, 1950, p. 201 pat. german 531013. În: Frdl. XVIII, p. 1 312.
61. Pat. S.U.A. 2061186; FIAT 1313, 2, p. 143.
62. BIOS 1493.
63. Pat. R.F.G. 1027346. În: Ref. Jurn. IV, 1960, p. 405.

* * * SCURTE COMUNICĂRI * * *

Gr. Teodorescu şi Aurelia Dinescu: **Metode de determinare a novocainei**

Clorhidratul de 4-aminobenzoat de N,N-dietilaminoetil, cunoscut sub numele de novocaină (procaină), este, după cum se ştie, anestezicul hidrosolubil care a înlocuit în mare măsură alcaloidul natural cocaina. Metoda de determinare a novocainei recomandată în farmacopee constă în titrarea alcalimetrică a clorului legat sub formă de clorhidrat. Această metodă însă dă rezultate concordante numai în cazul unei substanţe cu o puritate de minimum 95,5%.

Pentru determinări de substanţă mai impură (eventual în diversele faze ale tehnologiei de sinteză a produsului) s-a pus la punct determinarea purităţii unui produs tehnic sau farmaceutic, prin complexarea cu rainecat de amoniu (tetratiocianatodiaminocromat (III) de amoniu), $NH_4[Cr(SCN)_4(NH_3)_2]$, reactiv folosit şi în alte determinări, ca, de exemplu:

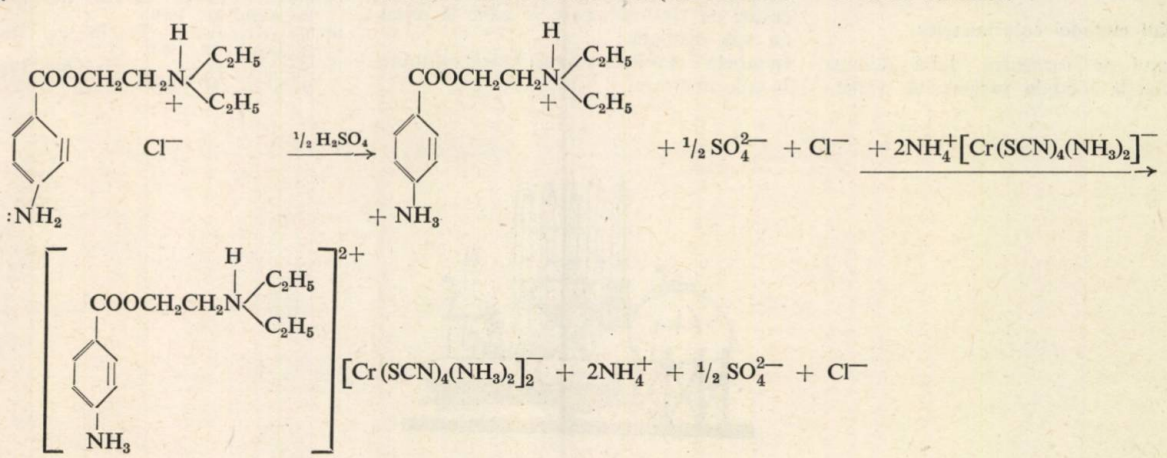
— metodă de determinare a tolazolinei;
— metodă de determinare a vitaminei B_1;
— metodă de determinare a papaverinei;
— metodă de determinare a azotatului de pilocarpină etc.

Întrucît novocaina conţine în moleculă un atom de azot cationizat (sub formă de ion de oniu), se poate face complexarea în soluţie apoasă neutră (fără acidulare) şi numai cu un mol de rainecat de amoniu (RA). În prezenţa acizilor minerali (de exemplu acid sulfuric 2%), complexarea are loc cu doi moli RA, dat fiind cei doi atomi de azot cationizaţi.

Principiul complexării ionului de oniu cu doi moli RA a fost folosit în determinare pe două căi: volumetrică şi colorimetrică.

Principiul metodei volumetrice

Complexarea novocainei cu RA decurge conform schemei:



Reacţia are loc cantitativ, cu formarea unui precipitat de culoare roz, solubil în apă, dar insolubil în eter.
Complexul format s-a filtrat pe creuzet filtrant G_3, s-a spălat de reactivul de precipitare cu eter şi s-a dizolvat în acetonă. În soluţia obţinută s-a adăugat soluţie de azotat de argint 0,1 N în exces, cînd precipită rainecat de argint, conform reacţiei:

$$[Cr(SCN)_4(NH_3)_2] + Ag^+ \rightarrow$$
$$\rightarrow Ag[Cr(SCH)_4(NH_3)_2].$$

Precipitatul de rainecat de argint trebuie filtrat şi spălat cu apă distilată pînă la îndepărtarea totală a ionului argint.
În filtrat şi apele de spălare se titrează excesul de azotat de argint cu soluţie de tiocianat de amoniu 0,1 N, în prezenţa alaunului de Fe(III) şi amoniu ca indicator.

Modul de lucru

Dintr-o soluţie apoasă de novocaină (de puritate farmaceutică) de concentraţie 0,0045 g/cm³, s-au luat probe de 1—8 cm³, la care s-au adăugat cîte 10 cm³ soluţie de acid sulfuric 2% şi apoi soluţie de RA 1%, proaspăt preparată, adăugată picătură cu picătură şi sub continuă agitare, ca să se obţină un precipitat cristalin. (Precipitările rapide, fără agitare, duc la un precipitat cu aspect amorf care nu se poate spăla bine). Trebuie adăugat soluţie de RA în exces suficient pentru ca soluţia de deasupra precipitatului să fie colorată la aceeaşi intensitate cu soluţia de RA. După un repaus de o oră s-a filtrat prin creuzet filtrant G_3. Antrenarea precipitatului se face cu o soluţie RA de 0,2%, acidulată cu acid sulfuric 1,25%. Precipitatul spălat cu eter în repetate rînduri, pentru îndepărtarea totală a excesului de soluţie de RA, se dizolvă cu acetonă direct pe creuzet.
În filtratul obţinut s-au adăugat 100 cm³ apă, 15 cm³ soluţie de azotat de argint şi 2—3 picături de acid azotic concentrat. Precipitatul de rainecat de argint format s-a filtrat pe pîlnie Hirsch şi s-a spălat cu 400—500 cm³ apă distilată.
În flaconul în care s-au prins filtratul şi apele de spălare s-au adăugat 2—3 picături de acid azotic concentrat şi 0,5—1 cm³ soluţie saturată (circa 40%) de alaun de Fe(III) şi amoniu (indicator) şi s-a titrat cu o soluţie de tiocianat de amoniu 0,1 N; 1 cm³ azotat de argint 0,1 N corespunde la 0,01363 g novocaină.
În tabela 1 sînt redate cîteva din rezultatele experimentale obţinute.

Principiul metodei colorimetrice

Complexul se formează după aceeaşi reacţie ca la metoda precedentă. Determinările colorimetrice se efectuează pe soluţia complexului în acetonă.

Modul de lucru

Pentru trasarea curbei-etalon s-a folosit o soluţie de RA cu titrul T = 0,0147 g/cm³, din care, cu o semimicrobiuretă s-au luat volumele corespunzătoare pentru a obţine soluţii cu concentraţia de: T = 0,000147; 0,000294; 0,000441; 0,000588. Aceste volume s-au introdus în baloane cotate de 100 cm³, s-au adăugat cîte 50 cm³ acetonă şi s-au adus la semn cu apă distilată.
Citirile au fost făcute cu ajutorul unui fotocolorimetru tip B. Lange, folosind filtre verzi (λ = 533 nm).
Din soluţia de novocaină cu T = 0,0045 g/cm³ s-au luat probe cu un conţinut între 0,0072 şi 0,0216 g novocaină, care s-au precipitat cu soluţie de RA conform metodei volumetrice. După filtrare, prin creuzete filtrante G_3 şi spălare cu eter, probele au fost dizolvate cantitativ, cu acetonă, prinzîndu-se filtratul în baloane cotate de 100 cm³, care se aduc la semn cu apă distilată.
În tabela 2 sînt indicate rezultatele obţinute la colorimetrare.

Tabela 1

Nr. crt.	Soluţie de analizat, cm³	NOV probă, g	$AgNO_3$ 0,1n pentru precitare f = 1,000, cm³	NH_4SCN 0,1N f = 1,0526, cm³	$AgNO_3$ reacţionat, cm³	NOV 100% în probă determinat cu RA, g	NOV 100% în probă determinat cu RA, %	NOV 100% determin. prin analiza elementară, %	Eroare, %
1	1	0,0045	15	13,935	0,332	0,0045	100	100	0
2	2	0,0090	15	13,64	0,643	0,0088	97,77	100	—2,22
3	3	0,0135	15	13,30	1,00	0,0136	100,74	100	+0,73
4	4	0,0180	15	13,00	1,32	0,0180	100	100	0
5	5	0,0225	15	12,675	1,66	0,0226	100,44	100	+0,44
6	6	0,0270	15	12,35	2,00	0,0273	101,11	100	+1,11
7	7	0,0315	15	12,05	2,32	0,0316	100	100	+0,31
8	8	0,0360	15	11,75	2,632	0,0359	99,72	100	—0,27

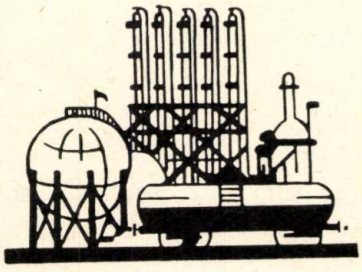
Tabela 2

NOV în probă, g/cm³	NOV determinată colorimetric, g/cm³	Eroare, %
0,000072	0,000070	—2,77
0,000108	0,000106	—1,85
0,000144	0,000147	+2,09
0,000180	0,000184	+2,22
0,000216	0,000212	—1,88

Concluzii

Metodele instituite permit dozarea precisă şi rapidă a novocainei, permiţînd controlul în cursul fazelor de fabricaţie sau determinarea acesteia într-un amestec de produse, fiind mai avantajoase cînd se lucrează pe serii mari de probe.

1. Spacu, P. şi Teodorescu, Gr. În: Rev. Chim., nr. 1, 1957, p. 42.
2. Teodorescu, Gr. şi Dinescu, A. În: Bul. Inst. Polit. Bucureşti, **26**, nr. 1, 1964, p. 49.
3. Teodorescu, Gr. şi Niculescu, I. În: Bul. Inst. Polit. Bucureşti, **29**, nr. 1, 1967, p. 45.
4. Teodorescu, Gr. şi Niculescu, I. În: Bul. Inst. Polit. Bucureşti, **29**, nr. 4, 1967, p. 43.
5. Teodorescu, Gr. În: Bul. Inst. Polit. Bucureşti **29**, nr. 5, 1967, p. 83.
6. Teodorescu, Gr. În: Bul. Inst. Polit. Bucureşti **29**, nr. 6, 1967, p. 55.
7. Teodorescu, Gr. şi Niculescu, I. În: Bul. Inst. Polit. Bucureşti **30**, nr. 1, 1968, p. 17.
8. Teodorescu, Gr. şi Lupu, A. În: Bul. Inst. Polit. Bucureşti **30**, nr. 5, 1968, p. 59.
9. Teodorescu, Gr. În: Bul. Inst. Polit. Bucureşti, **31**, 1969.
10. Teodorescu, Gr. În: Bul. Inst. Polit. Bucureşti, **31**, 1969.
11. Teodorescu, Gr. În: Bul. Inst. Polit. Bucureşti, **31**, 1969.

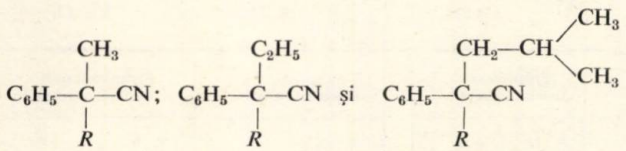


D. Zăvoianu

CERCETĂRI ASUPRA HIDROLIZEI NITRILILOR

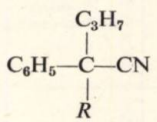
Hidroliza alcalină a unor nitrili terțiari derivați de la propilfenilacetonitril

Într-o serie de lucrări [1, 2, 3] s-a studiat reacția de hidroliză alcalină a unor nitrili terțiari de tipul:



S-a constatat că în seriile de reacție corespunzătoare nitrililor terțiari au loc interacțiuni sterice specifice între radicalul R și restul moleculei fiecărui termen al seriilor. Din datele cinetice s-au calculat parametrii de activare și s-a observat că acești parametri variază liniar pentru fiecare serie în care radicalul R este *n*-alchilic. Asupra variației entalpiei de activare și entropiei de activare acționează, în funcție de natura radicalului R fie efectul de volum, fie efectul de inhibiție sterică a solvatării.

Continuînd cercetările asupra comportării nitrililor terțiari în reacția de hidroliză alcalină, în prezenta lucrare se studiază hidroliza alcalină a seriei de nitrili terțiari derivați de la propilfenilacetonitril, avînd următoarea formulă generală:



în care R=CH_3, C_2H_5, C_3H_7(*n*), C_4H_9 (*n*), C_4H_9 (*i*),

C_5H_{11} (*n*), C_5H_{11} (*i*), $CH_2CH{=}CH_2$, C_6H_5 și $CH_2C_6H_5$.

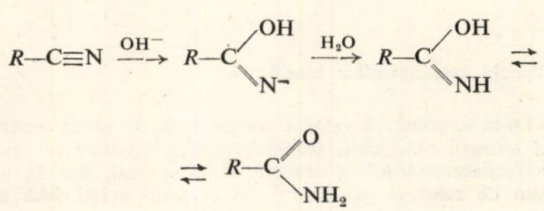
Hidroliza lor alcalină s-a făcut după tehnica experimentală cunoscută [4], rezultatele fiind consemnate în tabelele 1—2, coloanele avînd următoarea semnificație:

t este timpul, ore;
x — cantitatea de amoniac degajat la momentul t, moli/l;
$a - x$ — concentrația de nitril, moli/l;
$b - x$ — concentrația de potasă izoamilică, moli/l;
k — constanta de viteză a reacțiilor de ordinul II, calculată după ecuația:

$$k = \frac{1}{t}\,\frac{1}{b-a}\,\ln\frac{a\,(b-x)}{b\,(a-x)}$$

Discutarea rezultatelor

Din examinarea datelor cinetice, se constată că reacția de hidroliză alcalină a nitrililor studiați urmează ecuația reacțiilor bimoleculare cu mase neechivalente, ceea ce confirmă că treapta determinantă de viteză este, după Remick, reacția dintre ionul OH^- și gruparea funcțională nitril:



Pe baza constantelor de viteză, s-au calculat parametrii de activare, care sînt trecuți în tabela 3.

Influența substituenților *n*-alchilici

Examinînd datele cinetice cuprinse în tabela 3, la nitrilii care au în moleculă radicali *n*-alchilici, se constată că, pe măsură ce crește greutatea moleculară a radicalului, constantele de viteză scad, ceea ce determină o creștere corespunzătoare a energiei de activare. Scăderea constantei de viteză se datorește complicării structurii moleculei în apropierea centrului de reacție, complicare al cărei grad depinde de numărul atomilor de carbon al substituentului introdus în poziția alfa față de gruparea funcțională nitril, precum și de natura interacțiunilor acestuia cu grupările de atomi vecine.

Pentru a preciza natura acestor interacțiuni și pentru a delimita efectele lor asupra reactivității, este necesară analiza parametrilor de activare. Urmărind valorile entropiilor de activare din tabela 3, se constată o creștere gradată de la termenul cu radical metil la termenul cu radical amil, creștere care poate fi atribuită probabil fenomenului de inhibiție sterică a solvatării în starea de tranziție cauzat de libertatea mare de mișcare a radicalilor legați de centrul de reacție.

Valoarea anormal de mare a entropiei de activare $\Delta S^{\neq}$ în cazul termenului cu radical amil se explică prin conformația deosebită a acestui radical în spațiu, astfel încît volumul său de rotație în jurul legăturii $C_\alpha - C_\beta$ să fie minim (fig. 1).

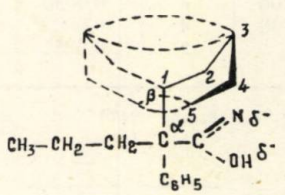


Fig. 1.

Urmărind variația entalpiei de activare $\Delta H^{\neq}$ se remarcă, de asemenea, o creștere gradată de la termenul cu radical metil la cel cu radical amil, valorile entalpiei de activare crescînd corespunzător cu valorile entropiei de activare, conform efectului de compensare cunoscut în literatura de specialitate [5].

Variația entalpiei de activare $\Delta H^{\neq}$ în cadrul nitrililor cu radicali *n*-alchilici se poate explica admițînd intervenția efectelor de solvatare. Deoarece solvatarea stabilizează starea de tranziție, inhibiția sterică sau polară a solvatării va produce o creștere a entalpiei de activare [6, 7].

Inhibiția polară a solvatării va crește cu efectul respingător de electroni al radicalilor introduși în poziția alfa față de gruparea funcțională nitril. Efectele polare ale radicalilor normal alchilici variind într-un domeniu destul de restrîns, contribuția inhibiției polare a solvatării trebuie să fie destul de mică și nu poate explica singură variația entalpiei de activare.

Un rol mult mai important îi revine inhibiției sterice a solvatării. Pe măsură ce crește catena normală a substituentului alchilic introdus în poziția alfa, inhibiția sterică a solvatării

Tabela 1

HIDROLIZA SERIEI PROPILALCHILFENILACETONITRILULUI LA 99,8°C

$a = 0{,}2480$ moli/l; $b = 0{,}9980$ moli/l

Metilpropil-fenilacetonitril		Etilpropil-fenilacetonitril		Dipropilfenil-acetonitril	
t, h	x	t, h	x	t, h	x
0	0	0	0	0	0
1	0,0176	0,5	0,0024	0,5	0,0068
		1	0,0057	1	0,0130
1,5	0,0247	1,5	0,0086	1,5	0,0193
2	0,0341	2	0,0105	2	0,0256
2,5	0,0401	2,5	0,0119		
k_{mediu} = 0,073±0,01 1/mol.h;		k_{mediu} = 0,021±0,01 1/mol.h;		k_{mediu} = 0,054±0,01 1/mol.h;	

Propilbutil-fenilacetonitril		Propilizobutil-fenilacetonitril		Propilizoamil-fenilacetonitril	
t, h	x	t, h	x	t, b	x
0	0	0	0	0	0
1	0,0025	1	0,0106	0,5	0,0043
2	0,0051	1,5	0,0168	1	0,0083
3	0,0077	2	0,0221	1,5	0,0127
3,5	0,0087	2,5	0,0268	2	0,0166
		3	0,0316		
k_{mediu} = 0,010±0,01 1/mol.h;		k_{mediu} = 0,046±0,01 1/mol.h;		k_{mediu} = 0,034±0,01 1/mol.h;	

Propilamil-fenilacetonitril		Propilalilfenil-acetonitril		Propildifenil-acetonitril	
t, h	x	t, h	x	t, h	x
0	0	0	0	0	0
1	0,0039	1	0,0010	0,5	0,0102
2	0,0068	2	0,0025	0,75	0,0152
3	0,0106	3	0,0030	1	0,0199
4	0,0130	4	0,0045	1,25	0,0245
		5	0,0051		
k_{mediu} = 0,014±0,01 1/mol.h;		k_{mediu} = 0,004±0,01 1/mol.h;		k_{mediu} = 0,084±0,01 1/mol.h;	

Benzilpropil-fenilacetonitril	
t, h	x
0	0
0,5	0,0060
1	0,0124
1,5	0,0171
2	0,0217
k_{mediu} = 0,0489±0,01 1/mol.h;	

Tabela 2

HIDROLIZA SERIEI PROPILALCHILFENILACETONITRILULUI LA 117°C

$a = 0{,}2480$ moli/l; $b = 0{,}9980$ moli/l

Metilpropil-fenilacetonitril		Etilpropilfenil-acetonitril		Dipropilfenil-acetonitril	
t, h	x	t, h	x	t, h	x
0	0	0	0	0	0
0,25	0,0081	0,25	0,0033	0,25	0,0088
0,5	0,0152	0,5	0,0067	0,5	0,0189
0,75	0,0240	0,75	0,0110	0,75	0,0286
1	0,0333	1	0,0143	1	0,0368
1,25	0,0421	1,25	0,0172	1,25	0,0539
1,5	0,0493	1,5	0,0186		
1,75	0,0559				
k_{mediu} = 0,141±0,01 1/mol.h;		k_{mediu} = 0,056±0,01 1/mol.h;		k_{mediu} = 0,161±0,01 1/mol.h;	

Propilbutil-fenilacetonitril		Propilizobutil-fenilacetonitril		Propilizoamil-fenilacetonitril	
t, h	x	t, h	x	t, h	x
0	0	0	0	0	0
0,5	0,0045	0,33	0,0077	0,25	0,0073
1	0,0081	0,66	0,0150	0,50	0,0138
1,5	0,0097	1	0,0209	0,75	0,0206
			0,0249	1	0,0261
		1,33		1,25	0,0320
k_{mediu} = 0,031±0,01 1/mol.h;		k_{mediu} = 0,092±0,01 1/mol.h;		k_{mediu} = 0,117±0,01 1/mol.h;	

Propilamil-fenilacetonitril		Propilalil-fenilacetonitril		Propildifenil-acetonitril	
t, h	x	t, h	x	t, h	x
0	0	0	0	0	0
2	0,0247	0,75	0,0030	0,25	0,0086
2,5	0,0287	1,5	0,0050	0,5	0,0173
3	0,0317	2,25	0,0071	0,75	0,0241
3,5	0,0353	3	0,0086	1	0,0295
		3,75	0,0101	1,25	0,0336
k_{mediu} = 0,051±0,01 1/mol.h;		k_{mediu} = 0,013±0,01 1/mol.h;		k_{mediu} = 0,133±0,01 1/mol.h;	

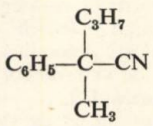
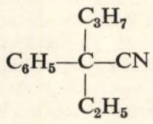
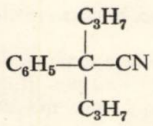
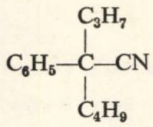
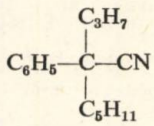
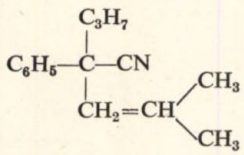
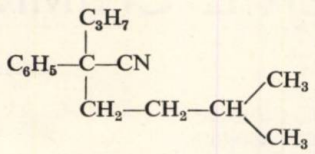
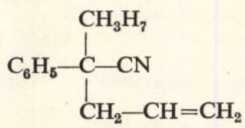
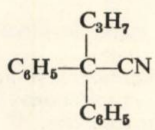
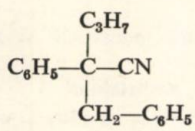
Benzilpropilfenil-acetonitril	
t, h	x
0	0
0,25	0,0059
0,5	0,0123
0,75	0,0191
1	0,0231
1,25	0,0263
k_{mediu} = 0,099±0,01 1/mol.h;	

creşte, atingînd valori maxime la radicalul amil. Probabil că aceasta se datoreşte conformaţiei speciale pe care o adoptă radicalul, conformaţie care permite o mai mare libertate de mişcare, ceea ce provoacă o creştere a entalpiei de activare $\Delta H^{\neq}$. De fapt, această comportare în cazul radicalului *n*-amil s-a mai semnalat şi în alte cazuri [1, 2].

Influenţa substituenţilor ramificaţi

Dacă se compară valorile constantelor de viteză pentru cei doi termeni ramificaţi, izobutilpropilfenilacetonitrilul şi izoamilfenilacetonitrilul, se observă că, în general, sînt de acelaşi ordin de mărime, parametrii de activare avînd însă valori

Tabela 3

Nitrilul	$k_{99,8°C}$, l/mol.h	$k_{117°C}$, l/mol.h	$E_{kcal/mol}$	$\Delta H^{\neq}_{kcal/mol}$	$\Delta S^{\neq}_{u.e}$
	0,073	0,141	10,9	10,1	—53
	0,021	0,056	16,3	15,5	—41
	0,054	0,161	18,5	17,7	—33
	0,010	0,031	19,1	18,3	—34
	0,014	0,051	21,9	21,1	—27
	0,046	0,092	11,7	10,9	—50
	0,034	0,117	20,9	20,1	—26
	0,004	0,013	19,9	19,1	—33
	0,084	0,133	7,7	7	—60
	0,048	0,099	12,2	11,4	—44

diferite. În cazul termenului cu radical izobutil, entropia de activare şi entalpia de activare prezintă valori scăzute, care se datoresc interacţiunii sterice puternice între radicalii vecini şi acest radical, interacţiuni care limitează libertatea de mişcare a radicalului în starea de tranziţie. În cazul radicalului izoamil, ramificarea fiind mai depărtată de centrul de reacţie, interacţiunea dintre radicalul izoamil şi ceilalţi radicali vecini este mai

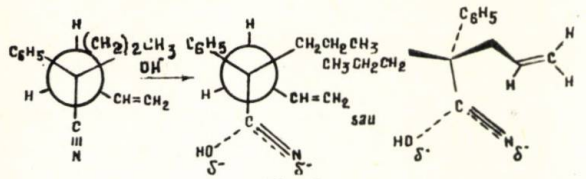


Fig. 2.

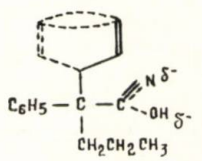


Fig. 3.

mică, deci, şi libertatea de mişcare a radicalului este mai mare în starea de tranziţie, ceea ce favorizează inhibiţia sterică a solvatării, entropia de activare şi entalpia de activare crescînd.

Influenţa substituenţilor care conţin o dublă legătură sau un nucleu aromatic

Urmărind valorile constantelor de viteză şi ale parametrilor de activare în cazul termenului cu radical alil, se observă valori scăzute la constantele de viteză şi valori ridicate la parametrii de activare. Aceste constatări se pot interpreta probabil prin conformaţia specială a radicalului alil (fig. 2 şi 3) adoptată pentru a permite un volum de rotaţie cît mai mic în jurul legăturii $C_\alpha - C_\beta$; volumul de rotaţie minim asigură absenţa unei interferenţe cu radicalii vecini, în starea de tranziţie.

Comportarea la hidroliză alcalină a nitrilului terţiar cu radical benzil arată că, spre deosebire de radicalul alil, constantele de viteză au valori mai ridicate, dar parametrii de activare indică faptul că starea de tranziţie este diferită, asupra entropiei de activare şi entalpiei de activare acţionînd îndeosebi efectul de volum sau de masă al radicalului, fapt care determină valori scăzute ale parametrilor de activare faţă de valorile corespunzătoare obţinute în cazul termenului cu radical alil.

Examinînd în continuare valorile constantelor de viteză şi ale parametrilor de activare pentru difenilpropilfenilacetonitril, se observă o creştere a constantelor de viteză la ambele temperaturi, cu o scădere corespunzătoare a energiei de activare, entropiei de activare şi entalpiei de activare. Această comportare se datoreşte, probabil, efectului inductiv atrăgător de electroni exercitat de către radicalul fenil, legat direct de atomul de carbon din poziţia alfa, faţă de gruparea funcţională nitril. Acest efect exercitat de către radicalul fenil provoacă o îngrădire a libertăţii de mişcare a radicalilor în starea de tranziţie mai mare decît în starea iniţială, ceea ce duce la scăderea entropiei de activare şi a entalpiei de activare.

În concluzie, în cadrul acestei serii de reacţie a nitrililor terţiari derivaţi de la propilfenilacetonitril s-au pus în evidenţă diferitele efecte sterice şi inductive care se pot manifesta în reacţia de hidroliză alcalină a nitrililor.

Bibliografie

1. Zăvoianu, D. şi Cocu, F. În: Revue Roum. Chim., **12**, 1967 p. 1 141.
2. Zăvoianu, D. În: Analele Univ. Buc. Seria Ştiinţele naturii **1**, 1968.
3. Vasiliu, Gh., Zavoianu, D. şi Cocu, F. În: Rev. Chim. **18**, 1967, p. 129.
4. Angelescu, E., Vasiliu, G., Zăvoianu, D. şi Nan, F. În: Studii şi cercetări de chimie, Acad. R.P.R., Bucureşti, **3**, 1961, p. 459.
5. Leffler, E. J. În: J. Org. Chem., **20**, 1955, p. 1 202.
6. Chapman, B. N., Shorter, J. şi Utley, J. P. H. În: J. Chem. Soc., 1963, p. 1 291.
7. Bowden, K., Chapman, B. N., şi Shorter, J. În: J. Chem., Soc., 1964, p. 3 370.

CONGRES DE INGINERIE CHIMICĂ

ACHEMA 1970

Între 17 şi 24 iunie 1970 va avea loc la Frankfurt/Main (R. F. a Germaniei) un mare congres de inginerie chimică, organizat de Federaţia europeană de inginerie chimică, respectiv de aproape 40 de asociaţii din diferite ţări, în majoritatea cazurilor membre ale acestei federaţii. Întîlnirea europeană de inginerie chimică cuprinde, pe lîngă consfătuirea ACHEMA, o şedinţă festivă şi consfătuirea cu conferinţe organizate de societatea chimiştilor germani, o şedinţă festivă a societăţii de inginerie chimică din Asociaţia inginerilor germani „Ziua forumului atomic german" şi aniversarea „DECHEMA 1970".

Conferinţele, care reprezintă o pondere însemnată din congres, se vor referi la următoarele grupe de teme:

1. Procedee noi de inginerie chimică.
2. Sinteze electrochimice.
3. Ape, gaze reziduale, deşeuri.
4. Schimb de căldură.
5. Rectificare.
6. Uscare.
7. Sitare.
8. Transportul materialelor solide.
9. Amestecare, frămîntare.
10. Preluarea şi prelucrarea datelor măsurate.
11. Măsurători de niveluri şi cantităţi.
12. Aparate mari fizice pentru laborator (cromatografie de gaze, spectrometrie de masă, spectrografie de microunde, optică electronică).
13. Materiale noi pentru construcţia de aparate.
14. Diverse.

Consfătuirile ACHEMA nu sînt expoziţii propriu-zise, ci consfătuiri tehnico-ştiinţifice importante, care permit ca discuţiile la conferinţele de specialitate să fie purtate chiar la obiectul expus.

Suprafaţa netă de expoziţie ACHEMA 1970 va cuprinde 88 800 m², puşi la dispoziţia diferitelor domenii de specialitate ca să-şi expună ultimele realizări ştiinţifice şi tehnice. Sînt prevăzute următoarele grupe de exponate:

1. Cercetare.
2. Literatură.
3. Chimie.
4. Ştiinţă şi tehnică nucleară.
5. Tehnică de laborator.
6. Tehnica măsurării, reglării şi automatizării.
7. Tehnica materialelor de construcţie de aparatură.
8. Tehnica producţiei.

Această din urmă grupă este cea mai vastă, avînd ca subgrupe:

8.1. Procedee şi etape de procedee din tehnica chimică.
8.2. Pompe, compresoare şi armături.
8.3. Dezvoltarea, proiectarea şi construcţia de instalaţii complete.
8.4. Tehnica securităţii şi protecţia muncii.
8.5. Aparatură industrială şi mijloace auxiliare.
8.6. Tehnica ambalajului.

Conform tradiţiei, se va edita şi un anuar ACHEMA 1968/1970, în trei volume.

O. Maior

DERIVAȚI DIN CLASA FENOXATIINEI. Sinteza și proprietățile fenoxatiin-10,10-dibromurii

Prima încercare de a sintetiza fenoxatiin-10,10-dihalogenuri se datorește lui D r e w [1], care a susținut că fenoxatiina (I), spre deosebire de fenoxatelurină sau fenoxaselenină, nu formează fenoxatiin-10,10-diclorură și fenoxatiin-10,10-dibromură sau chiar dacă se formează aceşti compuşi sînt atît de instabili, încît nu pot fi izolați [2].

Aceste afirmații ale lui D r e w au fost infirmate mai tîrziu de către I r i e [3], care a reușit să izoleze fenoxatiin-10,10-diclorura, produs instabil, care se obține prin barbotarea de clor într-o soluție benzenică de fenoxatiină.

În legătură cu bromurarea fenoxatiinei se menționează lucrarea lui S u t e r și colaboratorii [4], care arată că din brom și fenoxatiină, în tetraclorură de carbon, se obține, cu un randament de 83%, 2-bromfenoxatiina (V). Metoda a fost reluată și îmbunătățită de G i l m a n și colaboratorii [5], care obțin 2-bromfenoxatiina cu un randament de 88,3%.

În anul 1957, E i d t [6] afirmă că încercările de obținere a 2-bromfenoxatiinei după metoda lui S u t e r [4] au eșuat. Într-adevăr, reluînd această bromurare în condițiile descrise de Suter s-a constatat că reacția nu decurge normal, respectiv pe măsură ce se adaugă brom la soluția de fenoxatiină în tetraclorură de carbon, apare un precipitat, iar degajarea de acid bromhidric devine vizibilă doar după un timp, și reacția este terminată după circa 25—30 de ore, cînd soluția devine din nou omogenă. Probabil această comportare l-a determinat pe E i d t să conteste lucrările lui S u t e r și G i l m a n.

Prin tratarea fenoxatiin-10,10-dibromurii cu apă, se obține fenoxatiin-10-oxidul (III), care, oxidat la rîndul său cu apă oxigenată 30%, se transformă în fenoxatiin-10,10-dioxid (IV), substanță ce nu dă depresiune a punctului mixt de topire cu o probă autentică.

Lăsînd fenoxatiin-10,10-dibromura în soluție de tetraclorură de carbon mai multe ore, se constată că are loc o bromurare în nucleu, cu formarea 2-bromfenoxatiinei (V). Cristalele de fenoxatiin-10,10-dibromură se pot păstra cîteva ore în exsicator, la temperatura camerei, cînd începe să se descompună (degajare de acid bromhidric și bromurare în nucleu). La încălzirea peste punctul de topire a substanței degradarea are loc imediat. Această comportare face să se admită că la bromurarea fenoxatiinei primul compus format este fenoxatiin-10,10-dibromura, care ulterior, printr-o transpoziție intramoleculară sau bromurare intermoleculară, trece în final în 2-bromfenoxatiină, respectiv 2,8-dibromfenoxatiină.

Cu privire la natura legăturii între sulf și brom în fenoxatiin-10,10-dibromură, încercările experimentale pledează pentru formularea acestei substanțe ca un complex cu transfer de sarcină. Astfel, fenoxatiin-10,10-dibromura prezintă un spectru I. R. (între 400 și 3 600 cm^{-1}) identic cu al fenoxatiinei.

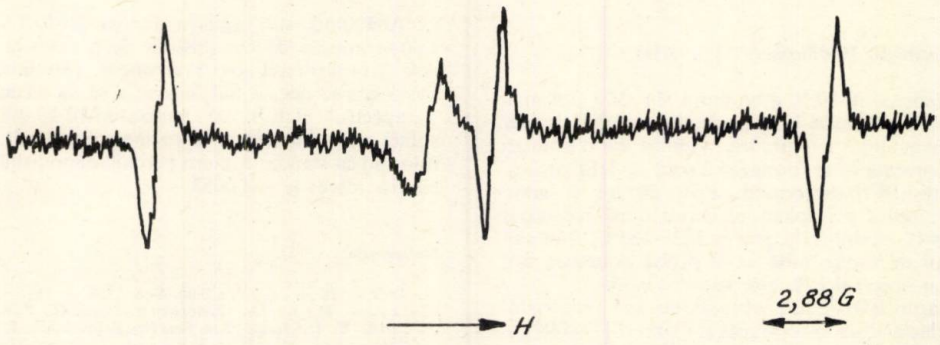
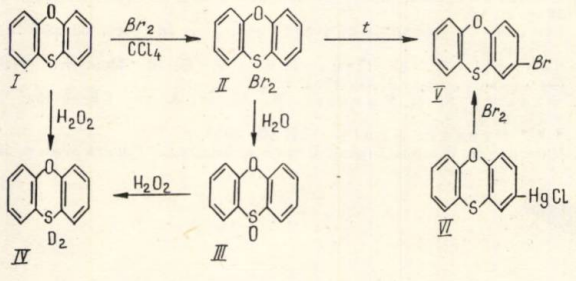


Fig. 1.

Toate acestea și necesitatea sintetizării 2-bromfenoxatiinei pentru încercări biologice au determinat reluarea studiului reacției de bromurare a fenoxatiinei în tetraclorură de carbon. Conducînd reacția de bromurare la 0—5°C s-a reușit să se izoleze cu randament bun fenoxatiin-10,10-dibromura (II) [7]:



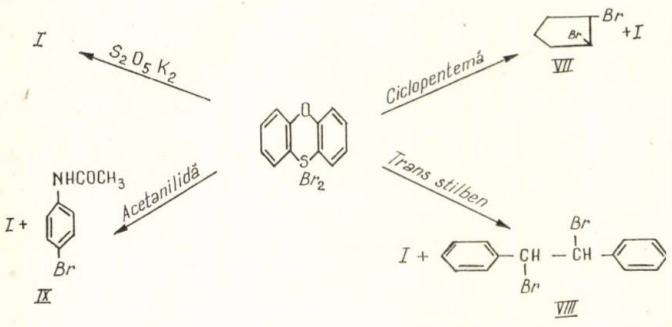
În spectrul U.V. se constată apariția unei benzi de transfer la 410 mμ.

Conductibilitatea fenoxatiin-10,10-dibromurii executate în pastilă $\sigma = 1{,}038 \cdot 10^{-6}$ ohmi^{-1} . cm^{-1} este evident crescută față de a fenoxatiinei $\sigma = 1{,}440 \cdot 10^{-7}$ ohmi^{-1} . cm^{-1}.

O dovadă în plus se obține din examinarea spectrului R.E.S. al fenoxatiin-10,10-dibromurii (fig. 1). Factorul $g = 2{,}007 \pm \pm 2 \cdot 10^{-4}$ obținut pentru acest compus este în concordanță cu formularea substanței ca un complex cu transfer de sarcină.

Fenoxatiin-10,10-dibromura prin agitare la 0—5°C cu o soluție apoasă de metabisulfit de potasiu trece cantitativ în fenoxatiină. Cu fenoxatiin-10,10-dibromură se pot bromura diverși compuși nesaturați, ca: ciclopentena, ciclohexena,

stilbenul, stirenul, obţinîndu-se din reacţie fenoxatiină şi vicinal dibromurile corespunzătoare:



Se pot bromura şi compuşii organici relativ reactivi, ca, de exemplu, acetanilida, naftalina şi acetona, cu obţinerea monobromderivaţilor corespunzători şi acidului bromhidric. În aceste condiţii benzenul şi toluenul nu se bromurează.

S-a urmărit, de asemenea, comportarea fenoxatiin-10,10-dioxidului faţă de brom, dar nu s-a observat în spectrul U.V. apariţia unei benzi de „transfer", ceea ce evidenţiază capacitatea mult mai mică de a funcţiona ca „donor" al acestei substanţe, comparativ cu fenoxatiina.

În ultimul timp s-au efectuat studii spectrale şi electrice asupra complecşilor cu transfer de sarcină ai fenoxatiinei cu tetracianetilenă, anhidridă piromelitică şi unii halogeni, în vederea utilizării acestor substanţe ca semiconductori organici [9].

PARTEA EXPERIMENTALĂ

Sinteza fenoxatiin-10,10-dibromurii [7], (II)

Într-un pahar Berzelius, răcit cu gheaţă, se dizolvă 36 g fenoxatiină în 170 ml tetraclorură de carbon şi sub agitare se toarnă în 5—10 min o soluţie de 9 ml brom dizolvat în 90 ml tetraclorură de carbon. Cristalele brun-violete cu reflex metalic se filtrează la trompă şi se spală cu cîţiva mililitri de tetraclorură de carbon răcită. Randament peste 90%, p.t. 67°C (cu descompunere).

Comparativ cu fenoxatiin-10,10-diclorura [3], fenoxatiin-10,10-dibromura este mult mai rezistentă la umezeală, putînd fi manipulată cîteva ore la temperatura camerei fără alterare apreciabilă.

Hidroliza fenoxatiin-10,10-dibromurii [7], (III)

Agitînd 2 g fenoxatiin-10,10-dibromură în 500 ml apă distilată, substanţa se deschide la culoare, iar soluţia devine acidă. Prin titrarea acidului bromhidric rezultat cu o soluţie de NaOH N/10 se constată că se formează 2 moli de HBr pentru 1 mol de fenoxatiin-10,10-dibromură. Prin filtrare şi apoi recristalizare din etanol a precipitatului depus după hidroliză se obţine fenoxatiin-10-oxidul (III), p.t. = 152—153°C. Punctul de topire şi punctul de topire mixt cu o probă autentică nu arată depresiune, iar spectrul I.R. este superpozabil.

Oxidarea fenoxatiin-10-oxidului obţinut cu apă oxigenată 30% în acid acetic glacial duce la substanţa (IV), p.t. 147—148°C. Spectrul I.R. este superpozabil cu spectrul aceleiaşi substanţe preparate prin oxidarea fenoxatiinei în condiţiile descrise în literatură [8].

Obţinerea 2-bromfenoxatiinei (V)

Prin încălzirea fenoxatiin-10,10-dibromurii în stare solidă sau în solvent inert, la 70—80°C, se degajă intens acid bromhidric. Reziduul recristalizat din metanol duce la 2-bromfenoxatiină brută, cu p.t. = 67—68°C. Cromatografia în strat subţire a acestei substanţe, folosind ca suport silicagel G (neactivat la 100°C), iar ca solvent de migrare benzină de extracţie, urmată de detectarea spoturilor cu vapori de iod (prin stropirea acestor spoturi cu soluţie alcoolică de fenotiazină [10], coloraţia brună trece în verde stabil), se constată un spot intens, care se datoreşte 2-bromfenoxatiinei (se foloseşte ca martor aceeaşi substanţă sintetizată din 2-aminofenoxatiină sau clorură de 2-fenoxatiinilmercur (VI) [11]), însoţit de o foarte mică cantitate de altă substanţă (Irie [3] a izolat şi diclorfenoxatiină alături de monoclorfenoxatiină — poziţiile au rămas neprecizate de autorul citat — din fenoxatiin-10,10-diclorură prin păstrarea soluţiei benzenice). Recristalizări repetate din metanol duc la produs pur cu p.t. = 90°C. Spectrul I.R. cu o probă autentică este superpozabil.

Bromurări cu fenoxatiin-10,10-dibromură

a. La 7 g ciclopentenă [12] dizolvată în 50 ml tetraclorură de carbon se adaugă în porţiuni, sub agitare, menţinînd temperatura sub 10°C, 36 g fenoxatiin-10,10-dibromură. După îndepărtarea solventului se distilă în vid pe coloană 1,2-dibromciclopentanul (VII). Randament 74%, n_D^{25} = 1,5440 lit. [19], n_D^{25} = 1,5466. Reziduul de la distilare conţine fenoxatiină (p.t. şi spectrul I.R. identice cu o probă autentică).

b. Analog se obţine *trans*-1,2-dibromciclohexanul, din ciclohexenă, cu un randament de 76% după redistilare pe coloană a produsului brut (care mai conţine urme de fenoxatiină antrenată).

c. Din stiren şi fenoxatiin-10,10-dibromură folosind ca solvent tetraclorură de carbon, se obţine 1,2-dibrom-1-feniletanul, cu p.t. 72—73°C, lit. 74°C [12].

d. În mod analog, din 1,8 g *trans*-stilben dizolvat în 50 ml CCl_4 şi 3,6 g fenoxatiin-10,10-dibromură la temperatura camerei se obţin 2,7 g meso-1,2-dibrom-1,2-difeniletan (VIII). După o extracţie cu alcool, produsul prezintă p.t. 235—236° (desc.) lit. 236°C [14]. În aceleaşi condiţii, acidul cinamic nu se bromurează (chiar după o încălzire de 2 ore la 50—60°C).

e. La 2,70 g acetanilidă dizolvată în 40 ml acid acetic glacial se adaugă 7,2 g fenoxatiin-10,10-dibromură şi se încălzeşte la 20—30°C. După 5—10 min precipită *p*-bromacetanilida. Se filtrează şi se recristalizează din etanol-apă, p.t. 169—170°C lit. 167°C [15]. Randament 60%.

De asemenea se pot bromura acetona şi anisolul folosind aceste substanţe în exces, faţă de fenoxatiin-10,10-dibromură, Naftalina se poate bromura la α-bromnaftalină, folosind un solvent inert ca mediu de reacţie [7].

Reducerea fenoxatiin-10,10-dibromurii la fenoxatiină

Adăugînd sub agitare fenoxatiin-10,10-dibromura într-o soluţie apoasă de metabisulfit de potasiu la 0—5°C substanţa este transformată cu randament cantitativ în fenoxatiină. Deoarece se degajă SO_2 operaţia se va efectua la nişă.

Spectrul R.E.S. al fenoxatiin-10,10-dibromurii în stare solidă a fost înregistrat la un spectrometru JES-3B, în banda X, folosind ca standard intern peroxilaminodisulfonatul de potasiu, pentru care g = 2,0055.

Bibliografie

1. Drew H. K. În: J. Chem. Soc. 1928, p. 511.
2. Drew, H. K. În: Chemistry and ind. **47**, 1928, p. 949.
3. Irie, T. În: Journ. Fac. Sci. Hokkaido Univ. **4**, 1951, p. 70.
4. Suter, C. M., Mc. Kenzie, J. P. şi Maxwell, C. E. În: J. Am. Chem. Soc. **58**, 1936, p. 717.
5. Gilman, H., Van Ess M. W., Willis, H. B. şi Stuckwish, C. G. În: J. Am. Chem. Soc., **62**, 1940, p. 2 606.
6. Eidt, S. H. În: Iowa State. Coll. J. Sci. **31**, 1957, p. 397.
7. Maior, O. Teză de doctorat Univ. Bucureşti 1965.
8. Gilman, H. şi Esmay, D. L. În: J. Am. Chem. Soc. **74**, 1952, p. 2 021.
9. Shinichi, T., Taku, M., Keihei, U. În: Asahi Garasu Kogyo Gijutsu Shoreikai Kenkyu Hokoku **13**, 1967, p. 339; Chem. Abstr. **69**, 1968, 81687.
10. Constantinescu, T. şi Enache, St. În: Rev. de chim. **20**, 1969, p. 96.
11. Maior, O. şi Stanciu Margareta. În: Rev. de chim. **20**, 1969, p. 529.
12. Schwetluck, K. Organicum V. E. B. Deutscher Verlag der wissenschaften, Berlin 1962, p. 200.
13. Winstei, S. şi Roberts, R. M. În: J. Am. Chem. Soc. **75**, 1953, p. 2 299.
14. * * * Organic Synth. Coll III, 1955, p. 350.
15. Vogel, A. Practical organic Chemistry Longmans Londra 1961, p. 580.

I. Atanasiu şi D. Constantinescu

Contribuţii la procesul de oxidare electrochimică a metanolului pe electrozi de platină lucioasă

Realizarea pilelor de combustie cu metanol este legată nemijlocit de stabilirea unei compoziţii optime a amestecului electrolit-combustibil destinat procesului anodic. Acest amestec trebuie să satisfacă, în principal, următoarele trei condiţii.

a) activitate electrochimică ridicată;

b) rezistenţă electrică mică;

c) concentraţia amestecului şi recircularea să fie astfel stabilite încît să asigure un transfer de masă cît mai intens între soluţia din porii electrodului şi cea din întreg spaţiul anodic.

În acest articol se va da răspuns acestor întrebări, considerînd că reacţia de oxidare a metanolului în electrozi poroşi impregnaţi cu platină decurge aproximativ în acelaşi mod ca şi pe o suprafaţă lucioasă de platină. Rezultatele cercetărilor efectuate pînă în prezent [1, 2, 3, 7] nu au dus la un punct de vedere comun referitor la condiţiile optime de oxidare a metanolului pe electrozi de platină.

În prezenta lucrare procesul oxidării electrochimice a metanolului a fost studiat numai în cazul unor grade de acoperire mari, determinate de concentraţiile ridicate de CH_3OH în soluţie.

Modul de lucru

Pentru studiul proceselor de electrod s-a folosit un potenţiostat marca P.S.2.2; determinările de conductivitate s-au efectuat cu ajutorul aparatului Philips P.R. 9 501.

În scopul obţinerii unor rezultate reproductibile, electrodul, cu o suprafaţă geometrică de 0,11 cm^2, a fost supus în prealabil unei scurte activări anodcatodice, după care a fost polarizat anodic timp de 70 min într-o soluţie de H_2SO_4 1N. Reproductibilitatea rezultatelor pentru aceeaşi serie de experienţe a stat în limitele a 8—10 mV. Celula complet etanşă (cu un volum interior de ~ 22 cm^3) a permis îndepărtarea oxigenului din soluţie prin barbotare cu azot purificat. S-a lucrat cu substanţe de puritate p. a.

Rezultatele unor determinări potenţiostatice în regim staţionar sînt puternic influenţate de timpul de citire, iar un curent relativ constant nu se obţine decît după un timp destul de îndelungat. Ţinîndu-se seama de numărul mare de citiri necesar pentru stabilirea dependenţei $i = \varphi$, o astfel de determinare ar dura mai multe ore, timp în care activitatea catalitică a Pt începe să înregistreze, dacă nu o pierdere ireversibilă, în orice caz o modificare nereproductibilă în următoarele experienţe. De aceea, s-a preferat tehnica variaţiei liniare de potenţial, folosită de Buck şi Griffith încă din 1962 [2]. Viteza de deplasare a potenţialului a fost de 6,6 mV/s.

Determinările potenţiostatice au fost efectuate la temperatura de 24°C, iar cele de conductibilitate la $26 \pm 0{,}2$°C. Soluţiile au fost făcute cu apă bidistilată, de conductibilitate $2{,}5.10^{-6}$ Ω^{-1}. cm^{-1}.

Rezultatele experimentale

În figura 1 *a* sînt date în coordonate semilogaritmice curbele potenţiodinamice de oxidare a metanolului în soluţie de KOH 1N. Concentraţia metanolului a variat în limitele 0,5—8 M. După cum rezultă din figură, prima parte a curbelor descrie

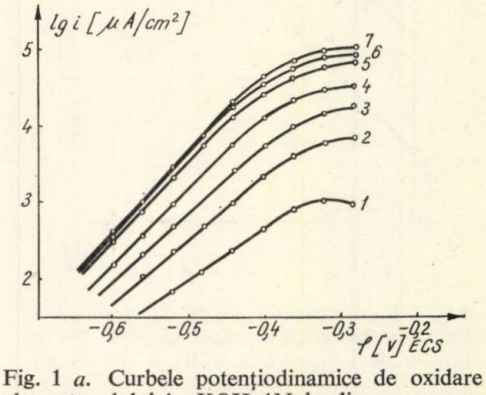


Fig. 1 *a*. Curbele potenţiodinamice de oxidare ale metanolului în KOH 1N la diverse concentraţii de metanol:
1—0,5 M; *2*—1 M; *3*—1,5 M; *4*—2,5 M; *5*—4 M; *6*—6 M; *7*—8 M.

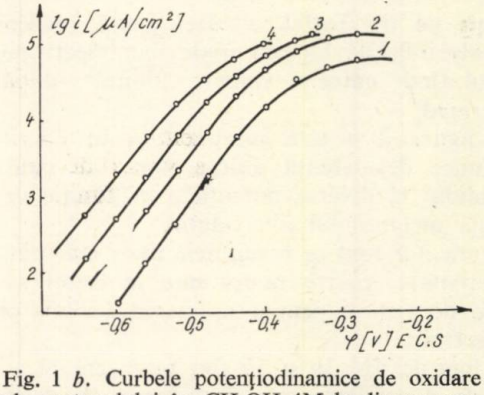


Fig. 1 *b*. Curbele potenţiodinamice de oxidare ale metanolului în CH_3OH 4M la diverse concentraţii de KOH:
1—N; *2*—2 N; *3*—4 N; *4*—6 N.

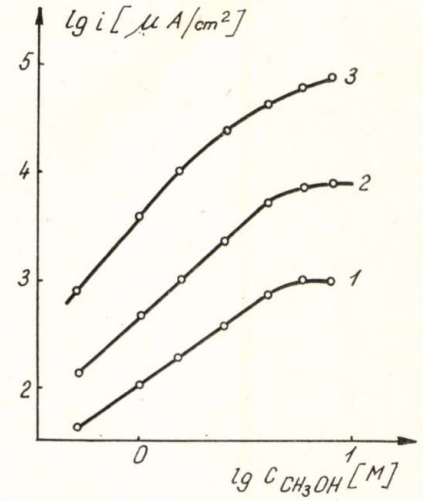


Fig. 2 *a*. Variația vitezei de oxidare electrolitică în funcție de concentrația metanolului în soluție KOH 1 N la diferite potențiale: *1* – (– 0,56); *2* – (–0,48); *3* – (–0,36) V E.C.S.

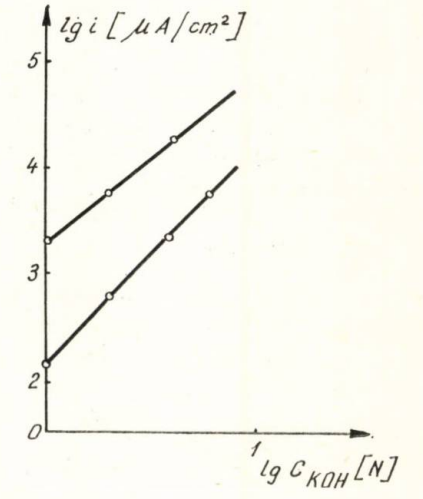


Fig. 2 *b*. Variația vitezei de oxidare electrolitică a metanolului în soluție CH_3OH 4M în funcție de concentrația KOH la diferite potențiale:
1 – (–0,36); *2* – (–0,48) V E.C.S.

o relație de tip Taffel, a cărei pantă oscilează în jurul valorii 0,130. La potențiale mai electropozitive curentul tinde către o valoare „limită", după care scade rapid.

În figura 2 *a* este reprezentată în coordonate logaritmice dependența dintre viteza de oxidare a metanolului la diverse potențiale în funcție de concentrația metanolului din soluție.

Figura 3 *a* conține rezultatele unor măsurători de conductivitate, foarte importante în cazul surselor chimice de curent pentru evaluarea căderii ohmice din electrolit.

În figurile 1b, 2*b* și 3*b* sînt reprezentate aceleași tipuri de dependențe ca cele arătate, cu deosebirea că factorul variabil este concentrația hidroxidului de potasiu.

Pentru stabilirea condițiilor optime de funcționare a pilelor de combustie, trebuie judicios determinată viteza de recirculare a amestecului electrolit-combustibil. În acest scop s-a studiat influența produselor intermediare ale oxidării metanolului asupra intensității procesului anodic. Plecînd de la datele existente în literatură [3, 4, 5], s-a considerat că singurele produse obținute prin „combustia" metanolului în mediu bazic sînt acidul formic (~ 70%) și bioxidul de carbon (~ 30%).

Așa cum s-a arătat și în alte lucrări [6] nu am sesizat nici o influență a acumulării bioxidului de

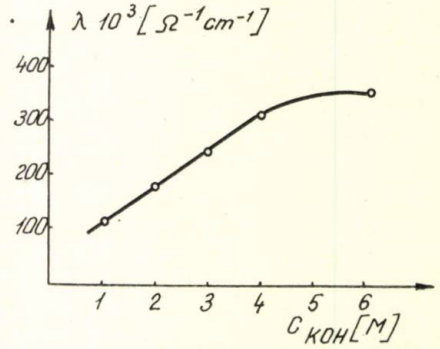


Fig. 3 *a*. Dependența dintre conductibilitatea soluției și concentrația CH_3OH, la concentrație constantă de KOH 1 N.

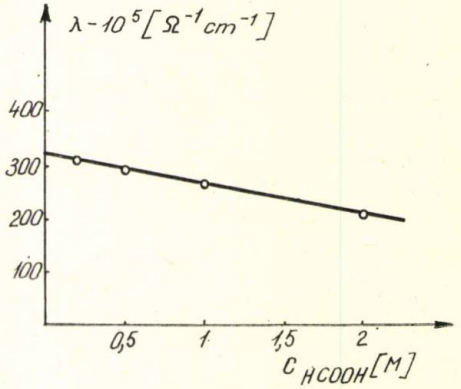


Fig. 3 *b*. Dependența dintre conductibilitatea soluției și concentrația KOH, la concentrație constantă de CH_3OH 4 M.

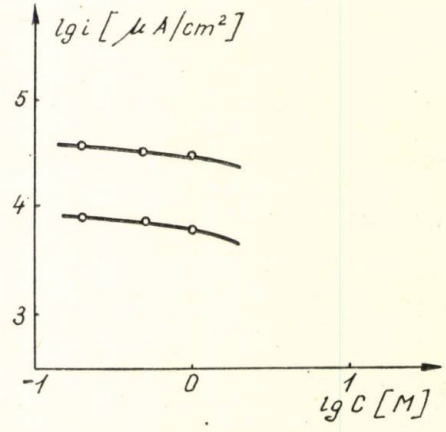


Fig. 4. Dependența dintre intensitatea procesului anodic și concentrația HCOOH în soluție CH_3OH 4M, KOH 4N la diferite potențiale:
1 – (–0,48); *2* – (–0,4) V E.C.S.

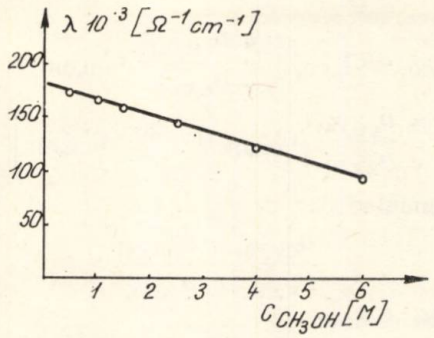


Fig. 5. Dependența dintre conductibilitatea soluției și concentrația HCOOH, la concentrație constantă de KOH 4N și CH_3OH 4M.

carbon asupra vitezei de oxidare a metanolului. O ușoară abatere observată pe curba $i - \varphi$ se datorește probabil micșorării conductivității soluției.

Studiul influenței acidului formic asupra procesului anodic duce, cum era de așteptat, la rezultate destul de complicate și, de aceea, se prezintă (fig. 4) numai dependența lg i — lg c pentru diferite potențiale.

În figura 5 este prezentată variația conductivității în funcție de concentrația acidului formic la concentrație constantă de metanol și hidroxid.

Examinarea rezultatelor obținute

După cum se vede din figurile 1 *a* și 2 *a* procesul anodic este însoțit atît de o polarizație de activare cît și de una de concentrație. Aceasta din urmă influențează procesul pînă la concentrații de CH_3OH, 4-6 M după care curentul „limită" variază foarte puțin. Comparînd rezultatele obținute cu cele realizate în regim staționar [7, 8, 9] se observă o serie de neconcordanțe, cauzate probabil atît de metoda folosită cît și de temperatura de lucru. Astfel, Gentile și colaboratorii săi [7] obțin curbe $i - \varphi$ identice atît în cazul unor soluții agitate, cît și neagitate, pentru concentrații de metanol de 0,1 M. Rezultatul acetsora este oarecum neașteptat, chiar dacă se are în vedere temperatura de lucru + 60°C. Bagotski și colaboratorii au găsit, în mediu acid, un curent maxim în zona CH_3OH 0,8—3 M. Valorile ceva mai mari găsite se explică prin metoda de lucru, variația liniară a potențialului nedînd posibilitatea realizării unui echilibru pe electrod și provocînd în consecință un gradient de concentrație „suplimentar". Această explicație este, de altfel, susținută și de experiențele lui Pouli și Huff [1] care, lucrînd cu o viteză de deplasare a potențialului de sute de mV pe secundă, obțin maximul pe curba lg c — lg i la concentrații de CH_3OH 10 M. Astfel se explică și panta mare a dreptelor din figura 2 *a*.

Polarizarea de activare apare ca evidentă dacă se compară valoarea mică a curentului-limită la diverse concentrații de metanol cu cea care s-ar obține prin calcul, dacă s-ar lua în considerare numai polarizarea de concentrație (i_L = 2 000 C0). Mai mult decît atît, experimental s-a constatat că valoarea curentului-limită depinde foarte mult de modul de pretratare a electrodului, deci de activitatea suprafeței sale. Din această cauză, compararea valorilor curentului-limită din diferite lucrări nu are sens, fiecare cercetător tinzînd spre un mod de pretratare a electrodului care să asigure o reproductibilitate și nu o anumită stare activă a suprafeței.

Curbele analoge (fig. 1 *b* și 2 *b*) obținute de diverse concentrații de hidroxid indică doar o deplasare spre potențiale mai negative ale dependenței lg i — φ, alura lor menținîndu-se aproximativ aceeași în zona KOH 2—6 N. Concentrații mai mari de 6 N nu au fost încercate, deoarece ele ar provoca o scădere a conductivității soluției, așa cum se vede în figura 3, *b*.

Pe baza experiențelor menționate, se apreciază că amestecul electrolit — combustibil în pilele de combustie cu catalizator platină, ar trebui să aibă la contactul cu catalizatorul următoarea compoziție: CH_3OH 4—5 M și KOH 5—6 N. Trebuie avut în vedere faptul că o concentrație mai mare de metanol, pe lîngă faptul că ar provoca o micșorare a conductivității soluției (fig. 3 *a*) fără a intensifica procesul anodic, atrage după sine și micșorarea solubilității produselor obținute la electrod. Pe de altă parte, concentrații mari de metanol ar provoca și o evaporare intensă a acestuia, mărind nejustificat prețul de cost al pilelor de combustie.

Influența acidului formic asupra vitezei de oxidare a metanolului este destul de dificil de studiat, deoarece raportul vitezelor de oxidare a metanolului și a acidului formic se modifică în funcție de potențial. Totuși, așa cum se vede și din figura 3 *a*, acumularea formiatului duce, într-o gamă largă de potențial, la micșorarea intensității procesului anodic. Această scădere este relativ mică, fiind probabil provocată de „competiția de adsorbție", așa cum presupune Langmuir. În orice caz, influența acidului formic este net diferită de cea constatată [10] pentru sistemele alcool etilic — acetaldehidă sau acetonă-alcool izopropilic. Din această cauză, se consideră că viteza de recirculare nu trebuie determinată în funcție de acumularea formiatului, acesta avînd caracteristici electrochimice (activitate, conductibilitate) asemănătoare cu ale metanolului.

Bioxidul de carbon, așa cum s-a mai arătat, nu influențează procesul electrochimic propriu-zis. Acumularea lui, în cazul real al pilelor de combustie cu electrozi poroși, poate duce însă la precipitarea carbonatului și, implicit, la blocarea centrilor activi din masa poroasă. Din această cauză, concentrația carbonatului în soluție $C^{v}_{K_2CO_3}$ trebuie menținută la o valoare care să asigure un transfer de masă suficient de intens, astfel încît concentrația carbonatului în pori — $C^{x}_{K_2CO_3}$ — unde x reprezintă distanța de la suprafața frontală L a electrodului, să nu depășească limita de solubilitate.

În continuare, simplificînd sensibil cazul real al transferului de masă dintre soluția din porii electrodului și cea care îl înconjoară, se va căuta să se stabilească o relație simplă între $C^{x}_{K_2CO_3}$ și $C^{v}_{K_2CO_3}$. Pentru

aceasta se va reprezenta procesul oxidării metanolului din mediu bazic în modul următor:

$$CH_3OH \rightarrow \begin{cases} \xrightarrow{I_1} CO_2 + 2\ KOH \rightarrow K_2CO_3 + H_2O \\ \xrightarrow{I_2} HCOOH \end{cases}$$

Prima reacție, care decurge cu o intensitate I_1, mai poate fi scrisă

$$a\ CH_3OH + \ldots \rightarrow b\ CO_2 + \ldots$$

Neglijînd migrația și convecția, fenomenele de transport de masă care au loc în corpul poros vor fi descrise de ecuațiile:

$$\frac{dC_{CH_3OH}}{dx} = \frac{a}{nFD'_{CH_3OH}} I \qquad (1)$$

$$\frac{dC_{K_2CO_3}}{dx} = -\frac{b}{nFD'_{K_2CO_3}} I \qquad (2)$$

unde D'_{CH_3OH} și $D'_{K_2CO_3}$ sînt coeficienții de difuziune în pori. Acești coeficienți [11], în cazul difuziunii moleculare, sînt cel puțin cu un ordin de mărime mai mici decît coeficienții corespunzători D_{CH_3OH} și $D_{K_2CO_3}$, în soluție. De asemenea, în locul bioxidului de carbon s-a scris carbonatul corespunzător, deoarece bioxidul de carbon încetează să mai existe ca atare în soluții cu $pH > 8$.

Eliminînd pe I între ecuațiile (1), (2) și integrînd se obține:

$$C^x_{K_2CO_3} = C^L_{K_2CO_3} + \frac{b}{a}\frac{D'_{CH_3OH}}{D'_{K_2CO_3}}\left(C^L_{CH_3OH} - C^x_{CH_3OH}\right) \qquad (3)$$

Trecerea de la concentrațiile frontale la concentrațiile din volum se face ținîndu-se cont de relațiile (1), (2):

$$I = \frac{nFD_{CH_3OH}}{a} \cdot \frac{C^v_{CH_3OH} - C^L_{CH_3OH}}{\delta} \qquad (4)$$

și:

$$I_{limită} = \frac{nFD_{CH_3OH}}{a\,\delta} C^v_{CH_3OH} \qquad (5)$$

și se va obține:

$$C^L_{CH_3OH} = C^v_{CH_3OH}(1 - \theta) \qquad (6)$$

unde $\theta = I/I_{limită}$ reprezintă coeficientul de „încărcare" al electrodului. În mod analog s-a obținut:

$$C^L_{K_2CO_3} = C^v_{K_2CO_3} + \frac{b}{a} \cdot \frac{D_{CH_3OH}}{D_{K_2CO_3}} C^v_{CH_3OH} \qquad (7)$$

Introducînd relațiile (6) și (7) în ecuația (3) se obține:

$$C^x_{K_2CO_3} = C^v_{K_2CO_3} + \frac{b}{a}\frac{D_{CH_3OH}}{D_{K_2CO_3}} \cdot C^v_{CH_3OH} \cdot \theta +$$

$$+ \frac{b}{a}\frac{D'_{CH_3OH}}{D'_{K_2CO_3}}\left[C^v_{CH_3OH}(1 - \theta) - C^x_{CH_3OH}\right] \qquad (8)$$

Presupunînd că:

$$\frac{D_{CH_3OH}}{D_{K_2CO_3}} = \frac{D'_{CH_3OH}}{D'_{K_2CO_3}}$$

relația (8) devine:

$$C^x_{K_2CO_3} = C^v_{K_2CO_3} + \frac{b}{a}\frac{D_{CH_3OH}}{D_{K_2CO_3}}\left(C^v_{CH_3OH} - C^x_{CH_3OH}\right) \qquad (9)$$

Din relația (9) rezultă că posibilitatea precipitării carbonatului în pori va fi simțitor micșorată dacă concentrația metanolului în pori este apropiată de cea din soluție. Avînd în vedere că în aceste condiții și procesul anodic decurge cu o viteză mai mare, se consideră că în practică construcția electrozilor și condițiile de funcționare trebuie astfel alese ca $C^v_{CH_3OH} \cong C^x_{CH_3OH}$.

Concluzii

Din cercetările efectuate rezultă:

— Oxidarea electrochimică a metanolului pe platină are loc în condiții optime în soluții cu compoziția CH_3OH 4—5 M și KOH 5—6N.

Folosirea unor concentrații foarte mari de reactanți (KOH 10 N, CH_3OH 10 M) indicate de diferiți autori nu conduce la intensificarea procesului anodic.

— Acumularea formiatului în soluție micșorează intensitatea procesului anodic global. Din această cauză găsirea unor electrozi care să asigure un grad mai mare de conversie a metanolului în bioxid de carbon rămîne o problemă de mare importanță.

— Soluțiile constructive și condițiile de exploatare trebuie astfel alese încît concentrația metanolului în pori și în soluție să fie cît mai apropiate.

Bibliografie

1. Pouli, D. și Huff, I. R. Hydrocarbon fuel cell technology, Akademic Press, New York, 1965, p. 103.
2. Buck, R. P., Griffith, L. R. În: J. Electrochem. Soc., **109**, nr. 11, 1962, p. 1 005.
3. Pavela, T. O. În: Ann. Acad. Sci. Pennicae, série A **II**, 1954, p. 7.
4. Schlatter, M. J. Puel Cells, Reinhold-Chapman, New York, 1963, p. 190.
5. Podlovcenko, B. N., Frumkin, A. N. și Stenin, V. F. În: Elektrohimiia, **IV**, nr. 3, 1968, p. 339.
6. Prigent, M. În: Revue Générale de l'Électricité, **74**, nr. 1, 1965, p. 69.
7. Gentile, R. G., Leitz, F. B., Porter, J. H. și Sama, D. A. U. S. Gov. – Rept., AD, 1960, p. 272.
8. Hazova, O. A., Vasiliev, Yu. B. și Bagotsky, V. S. În: Elektrohimiia, **II**, nr. 3, 1966, p. 267.
9. Vasiliev, Yu. B. și Bagotsky, V. S. Toplivnîe elementî, Nauka, Moscova, 1964, p. 368.
11. Ksenjec, O. S. În: J. Fiz. Him., **36**, nr. 3, 1962, p. 633.
12. Gurevici, I. G. și Bagotsky, V. S. Toplivnîie elementî Nauka, Moscova, 1964, p. 69.

I. Barbu, C. Manea, P. Tomescu, E. Falk şi Paula Goga*

PRODUCEREA ŞI FOLOSIREA COCSULUI BRICHETE ELECTROMETALURGIC LA FABRICAREA CARBIDULUI

Producerea carbidului este strîns legată de dezvoltarea industriei moderne a construcţiilor de beton armat şi metalice, a construcţiilor de maşini, a căilor ferate etc., precum şi de dezvoltarea industriilor chimice, bazate pe folosirea acetilenei, în ţările în care nu există alte surse de hidrocarburi de acest tip.

Mai mult, realizările ultimilor ani au arătat că acetilena se poate fabrica mai economic din carbid decît prin celelalte căi încercate, adică prin transformarea gazului metan folosind diferite procedee.

Necesarul de cocs electrometalurgic (circa 100 000 t/an pentru fabricarea carbidului la Combinatul chimic — Tîrnăveni şi circa 50 000 t/an — în perspectivă — pentru producerea feroaliajelor) se acoperă în prezent integral din import, cocsul metalurgic fabricat în ţară fiind necorespunzător din punctul de vedere al caracteristicilor chimice.

Reducătorul optim ar trebui să îndeplinească anumite condiţii suplimentare, între care: conţinut redus de umiditate, materii volatile şi sulf, o reactivitate şi o porozitate mare, o rezistivitate electrică ridicată, o granulaţie constantă şi în limite determinate, concomitent cu un conţinut redus de fosfor, arsen şi crom în cenuşa cocsului [1, 2, 3].

Pentru a se putea ajunge la un cocs electrometalurgic cu asemenea caracteristici, în cercetările efectuate de cercetătorii ICEM în fază de laborator, s-a pornit de la materii prime existente în ţară (huile flambante necocsificabile-PAL, huile de gaz-LU, semicocs, cocs petrol, lignit, mangal şi rumeguş) cu caracteristicile prezentate în tabela 2.

S-au folosit principiile de alcătuire a şarjei şi tehnologia dezvoltată în procedeul ICEM de fabricare a cocsului brichete [4], în scopul obţinerii — prin combinarea acestor materiale — a unor cocsuri cu

Tabela 1

CARACTERISTICILE COCSURILOR DE IMPORT FOLOSITE LA COMBINATUL CHIMIC – TÎRNĂVENI

Nr. probă	Analiza tehnică			Fosfor în cocs,	Densitate aparentă,	Densitate reală,	Porozitate,	Q_s	Q_i	Reactivitate Koppers,	Rezistivitate electrică, 10^{-6} Ω.m
	A^{anh}, %	V^{anh}, %	S_t^{anh}, %	%	g/cm³	g/cm³	%	kcal/kg		%	
1	11,5	0,48	0,70	0,0404	1,022	1,871	45	7 017	6 957	44	(—)
2	12,1	0,55	0,60	(—)	0,940	1,916	51	7 148	7 100	(—)	407
3	10,0	2,20	1,45	0,0451	0,983	1,887	43	6 510	6 460	60	687

În această situaţie, punerea la punct a fabricaţiei, în ţară, a cocsului brichete ICEM pentru furnal, turnătorie şi produse cărbunoase a deschis perspectiva studierii posibilităţilor de aplicare a acestui procedeu şi la producerea cocsului brichete electrometalurgic, utilizabil la fabricarea carbidului şi a feroaliajelor.

Practica uzinelor în care se produce carbid indică drept agent reducător, respectiv purtător de carbon, diferite materiale cu conţinut ridicat în acest element, cum sînt: mangalul, semicocsul, antracitul, cocsul de petrol şi de smoală, cocsul metalurgic.

Cocsul de import folosit la CCT la fabricarea carbidului are caracteristicile prezentate în tabela 1.

Tabela 2

CARACTERISTICILE MATERIILOR PRIME FOLOSITE ÎN FAZĂ DE LABORATOR

Material	A^{anh}, %	V^{anh}, %	S_t^{anh}, %
Huile flambante necocsificabile-PAL	8,48	37,6	2,15
Huile de gaz-LU	8,95	36,3	2,83
Lignit	12,52	39,6	1,11
Lignit*	29,80	15,8	1,26
Semicocs	11,77	23,7	2,83
Cocs de petrol	0,30	7,9	0,95
Mangal	3,21	12,7	0,94
Rumeguş	4,88	80,8	0,08

* Lignit folosit în reţetele T_{22-25}.

* La lucrările de fabricare a cocsului şi urmărire a experimentărilor la CCT au mai colaborat: S. Gutman de la ICEM şi V. Lazăr de la CCT.

însușirile cele mai apropiate sau mai bune decît cele ale cocsului de import.

Variantele cercetate au urmărit:

— scăderea procentului de cenușă și de sulf sub influența adaosului de cocs de petrol;

— variația reactivității cocsurilor obținute în urma folosirii unor materiale puternic activante, ca mangalul și rumegușul de lemn;

— influența utilizării ligniților;

— influența tuturor acestor factori asupra rezistenței fizico-mecanice a cocsurilor produse, precum și asupra porozității lor.

Analiza rezultatelor obținute în faza de laborator, prezentată în tabela 3, a arătat că toate caracteristicile urmărite pot fi stăpînite și modificate după dorință, prin participarea în rețetă, în proporții mai mari sau mai mici, a diferiților componenți.

Pe baza acestor rezultate s-a trecut la încercări în fază-pilot, brichetarea materialului și cocsificarea acestuia efectuîndu-se în pilotul de 1 000 kg, ICEM, la o temperatură de circa 1 000°C.

Caracteristicile cocsurilor obținute sînt prezentate în tabela 4.

Tabela 3

CARACTERISTICILE COCSURILOR OBȚINUTE ÎN FAZA DE LABORATOR

Simbol rețetă	Analiză cocsuri									
	rezistență la tobă, %			A^{anh}, %	V^{anh}, %	S_t^{anh}, %	densitate aparentă, g/cm³	densitate reală, g/cm³	porozitate, %	reactivitate, %
	> 10 mm	10–1 mm	< 1 mm							
T_1	83,5	6,7	9,8	11,8	0,70	1,90	0,947	1,819	48	92
T_2	76,5	13,5	10,0	9,6	0,85	1,49	0,929	1,783	48	99
T_3	81,6	8,9	9,5	11,2	1,10	1,71	0,818	1,749	53	85
T_4	79,2	11,0	9,8	11,0	0,87	1,73	0,846	1,749	52	87
T_5	85,7	5,5	8,8	9,8	1,18	1,54	0,931	1,738	46	122
T_6	84,7	7,3	8,0	10,6	0,79	1,71	0,941	1,783	47	100
T_7	84,5	7,0	8,5	12,1	1,11	1,68	0,940	1,814	48	110
T_8	79,3	13,3	7,4	11,4	1,10	1,64	0,913	1,856	51	82
T_9	76,3	16,3	7,4	10,0	1,35	1,56	0,882	1,864	53	65
T_{10}	69,3	9,4	21,3	11,6	1,59	1,69	0,905	1,770	49	151
T_{11}	78,4	6,0	15,6	11,8	1,57	1,85	0,841	1,788	53	146
T_{12}	79,5	7,5	13,0	12,2	1,98	1,72	0,825	1,822	55	109
T_{13}	33,9	24,0	42,1	9,9	3,26	2,27	0,755	1,695	56	—
T_{14}	43,7	19,6	36,7	10,0	3,31	2,37	0,720	1,695	58	—
T_{15}	41,7	26,9	31,4	9,6	3,51	2,21	0,772	1,713	55	—
T_{16}	44,8	16,0	39,2	10,2	3,26	2,48	0,733	1,646	56	—
T_{17}	48,0	13,7	38,3	10,8	4,27	2,79	0,647	1,619	60	—
T_{18}	52,5	16,2	21,3	11,4	3,61	3,42	0,702	1,667	58	—
T_{19}	59,3	13,8	26,9	11,5	3,72	2,37	0,708	1,694	58	—
T_{20}	45,1	16,5	38,4	11,7	4,18	4,06	0,665	1,674	60	—
T_{21}	57,8	9,6	32,6	11,1	3,76	2,01	0,655	1,670	61	—
T_{22}	51,3	25,9	22,8	14,1	3,95	1,79	0,967	1,732	44	—
T_{23}	56,8	23,5	19,7	14,9	4,62	1,70	0,947	1,732	45	—
T_{24}	53,0	23,5	23,5	15,4	4,33	1,47	0,880	1,720	49	—
T_{25}	59,1	17,0	23,9	16,1	3,71	1,51	0,906	1,744	48	—

Tabela 4

CARACTERISTICILE COCSURILOR OBȚINUTE ÎN FAZĂ-PILOT

Simbol rețetă	Analiză cocsuri										
	A^{anh}, %	V^{anh}, %	S_t^{anh}, %	Fosfor, %	densitate aparentă, g/cm³	densitate reală g/cm³	porozitate, %	Q_s / Q_i kcal/kg		reactivitate, %	rezistivitate electrică, 10^{-6} Ω·m
TP_1	11,7	2,96	1,74	0,032	0,848	1,778	52	6 927	6 865	137	—
TP_2	11,0	2,68	1,87	0,014	0,715	1,779	60	7 104	7 049	108	—
TP_3	12,7	2,89	2,79	0,016	0,793	1,797	56	6 960	6 907	84	—
TP_4	12,4	3,17	2,17	0,020	0,940	1,784	47	7 092	7 042	103	—
TP_5	11,9	3,29	1,73	0,015	0,983	1,760	44	7 101	7 045	104	—
TP_{5a}	11,4	2,41	1,70	0,015	0,844	1,821	54	7 155	7 105	78	—
TP_{5b}	15,9	3,28	1,61	0,020	0,911	1,806	50	6 781	6 730	106	—
TP_6	14,3	2,33	1,93	0,013	0,981	1,808	46	6 924	6 874	153	—
TP_7	13,8	1,39	2,33	0,012	0,987	1,852	47	6 917	6 869	105	—
TP_8	12,5	2,98	2,22	0,012	0,877	1,762	50	6 976	6 921	148	636
TP_9	12,6	3,71	1,88	0,016	0,920	1,738	47	6 954	6 901	121	712
TP_{10}	16,4	2,52	2,12	0,016	0,832	1,762	53	6 684	6 631	88	840
TP_{11}	13,3	2,83	3,53	0,016	0,845	1,762	52	7 021	6 970	81	662
TP_{12}	17,5	2,46	3,59	0,017	0,834	1,807	54	6 590	6 539	94	471
TP_{13}	24,6	2,60	1,67	0,020	0,861	1,914	55	5 524	5 475	135	598

Tabela 5

ANALIZA COCSULUI BRICHETE ELECTROMETALURGIC, COMPARATIV CU COCS ŞI ANTRACIT DE IMPORT

Etapa decembrie 1967

Proba	A^{anh}, %	V^{anh}, %	S_t^{anh}, %	Fosfor, %		Densitate reală, g/cm³	Densitate aparentă, g/cm³	Porozitate, %	Putere calorică, kcal/kg		Reactivitate Koppers, %	Rezistivitate electrică, 10^{-6} Ω·m
				în cenuşă	în cocs				Q_s	Q_i		
1	7,58	(—)	1,68	0,20	0,015	1,865	(—)	(—)	7 405	7 350	45	(—)
2	6,48	(—)	1,69	0,21	0,014	(—)	(—)	(—)	7 460	7 405	49	(—)
3	8,48	(—)	1,80	0,22	0,018	1,841	(—)	(—)	7 475	7 420	46	534
4	6,65	(—)	1,78	0,35	0,023	1,899	(—)	(—)	7 430	7 375	(—)	509
5	7,82	(—)	1,83	0,40	0,031	1,891	(—)	(—)	7 370	7 315	54	547
6	8,85	(—)	1,83	0,13	0,011	1,835	(—)	(—)	7 285	7 230	40	534
7	9,00	(—)	2,13	0,11	0,010	1,841	1,118	39	7 275	7 220	69	547
8	6,83	(—)	1,59	0,76	0,052	1,816	1,072	41	7 435	7 380	61	547
MEDIA	7,71	(—)	1,79	0,30	0,022	1,855	1,095	40	7 392	7 337	52	536

Etapa aprilie 1968

1	7,89	2,48	1,72	0,075	0,0059	1,835	1,122	39	7 255	7 205	43	598
2	7,87	2,77	1,81	0,075	0,0059	1,911	1,115	42	7 240	7 190	(—)	585
3	7,86	2,37	1,72	0,087	0,0068	1,927	1,150	40	7 245	7 195	(—)	598
4	7,73	2,18	1,85	0,062	0,0048	1,851	1,190	36	7 240	7 190	(—)	623
5	7,72	2,47	1,95	0,110	0,0085	1,810	1,132	37	7 235	7 185	45	738
6	8,10	2,22	1,95	0,110	0,0089	1,828	1,096	40	7 250	7 200	(—)	623
7	8,30	2,69	1,90	0,095	0,0079	1,794	1,028	43	6 280	6 230	(—)	789
8	8,04	2,59	1,91	0,115	0,0092	1,866	1,109	41	6 315	6 265	59	585
MEDIA	7,94	2,47	1,85	0,091	0,0072	1,853	1,118	40	7 008	6 958		642
Cocs	10,02	2,20	1,45	0,450	0,0451	1,887	0,983	42	6 510	6 460	60	687
Import	5,28	7,64	1,23	0,346	0,0183	1,453	(—)	(—)	7 960	7 815	55	+28 000
Antracit Import	4,77	8,60	1,34	0,325	0,0155	1,449	(—)	(—)	8 045	7 900	(—)	+28 000

Întrucît cocsificările efectuate într-o primă serie (TP_1 — TP_7) cu 15% liant au dat cocsul cu granulaţie prea mare, cu lipituri, în seria a doua de încercări (TP_8 — TP_{15}) procentul de liant a fost redus şi cocsul obţinut a avut, aproape integral, o granulaţie în ordinul de mărime dorit.

Pe baza examinării datelor obţinute, comparativ cu caracteristicile cocsurilor folosite în mod curent în cuptoarele de carbid la Combinatul chimic — Tîrnăveni în anul 1967, pentru încercarea semiindustrială, s-a propus folosirea unei şarje alcătuite din:

huile flambante necocsificabile	30—50%
huile de gaz LU	10—30%
cocs de petrol	10—30%
mangal sau rumeguş	1— 7%
smoală	12—14%

Încercările în faza industrială s-au desfăşurat în două etape succesive, decembrie 1967 şi martie-aprilie 1968.

În etapa decembrie 1967 s-au fabricat o serie de loturi experimentale, care au totalizat circa 500 t cocs brichete şi care au prezentat caracteristici corespunzătoare cerinţelor impuse cocsului electrometalurgic, în afara granulaţiei care s-a caracterizat, în general, prin procente ridicate de fracţiuni peste 25 mm.

Aceasta datorită lipiturilor de cocs apărute ca urmare a excesului de liant şi a prezenţei huilei LU (Lupeni-Uricani) în unele loturi din această etapă.

Cele 1 176 t cocs brichete electrometalurgic produse în etapa martie-aprilie 1968 au avut caracteristicile redate în tabela 5, prezentate comparativ cu cele ale cocsurilor din etapa decembrie şi ale cocsurilor şi ale antracitului de import folosite curent la combinatul chimic—Tîrnăveni.

Cocsul produs şi folosit în etapa aprilie 1968 a avut o granulaţie mai bună (tabela 6), fiind alcătuit în proporţie de 50% din fracţiune sub 25 mm, supragranulaţia (de peste 25 mm) avînd dimensiuni foarte apropiate de 25 mm, ceea ce a făcut posibilă utilizarea acestuia în cuptoare fără concasare prealabilă, operaţie obligatorie pentru cocsul de import.

Se menţionează că granulaţia cocsurilor produse în faza industrială a fost realizată prin folosirea unui format nou de brichetă, special proiectat şi realizat

Tabela 6

ANALIZA GRANULOMETRICĂ A COCSULUI BRICHETE CONCASAT ŞI NECONCASAT, FOLOSIT LA C.C.T.

Concasat

Data	Proba	Granulaţia, %							
		+50 mm	50–25 mm	25–15 mm	15–7 mm	7–4 mm	4–3 mm	3–1 mm	–1 mm
14. IV.	Nesitat	—	38,0	23,0	7,7	4,4	1,9	7,4	17,6
	Sitat	—	48,6	33,8	8,6	2,7	1,5	2,2	2,6
14. IV.	Nesitat	—	31,0	27,2	8,8	5,0	1,9	8,2	17,9
	Sitat	—	35,2	42,9	8,2	5,6	1,7	2,9	3,5
15. IV.	Nesitat	—	40,0	21,6	8,3	5,3	1,0	7,8	16,0
	Sitat	—	46,0	36,4	6,6	4,7	2,5	1,2	2,4
	MEDIE I								
	— Nesitat	—	36,3	23,9	8,3	4,9	1,6	7,8	17,2
	— Sitat	—	43,3	37,7	7,8	4,3	2,0	2,1	2,8

Neconcasat

16. IV.	Nesitat	—	58,3	15,0	5,8	3,3	2,2	8,8	6,6
	Sitat	—	63,6	30,3	2,3	1,5	0,6	0,6	1,1
17. IV.	Nesitat	1,4	48,2	21,4	13,4	5,2	4,6	2,0	3,8
	Sitat	—	54,0	23,2	10,0	7,2	2,0	2,2	1,4
	Livrat	—	52,2	25,0	9,0	8,0	2,2	1,8	1,8
	Livrat	—	56,2	26,4	6,4	6,0	2,0	1,8	1,2
18. IV.	Nesitat	2,8	52,0	17,4	10,0	8,0	2,4	1,4	6,0
	Sitat	1,0	58,0	28,2	11,6	6,2	2,2	1,8	1,0
	Livrat	1,2	50,0	25,0	10,4	8,6	3,0	1,2	0,6
19. IV.	Nesitat	2,6	60,4	20,0	6,2	1,8	1,2	4,1	3,7
	Sitat	—	48,1	31,7	9,2	5,1	2,3	2,0	1,6
	Sitat	—	50,3	28,7	8,4	6,6	1,8	2,2	1,9
20. IV.	Nesitat	—	38,0	25,6	15,4	9,4	4,4	3,0	4,2
	Sitat	—	40,4	29,0	15,2	8,0	3,6	1,6	2,2
21. IV.	Nesitat	—	42,6	24,0	11,2	9,2	5,0	2,6	5,4
	Sitat	—	46,0	20,8	17,0	9,8	3,0	1,4	2,0
22. IV.	Nesitat	—	28,6	20,3	16,2	6,5	2,3	11,4	14,7
	Sitat	—	46,9	39,9	7,8	3,7	0,6	0,6	0,5
	MEDIE II								
	— Nesitat	1,0	46,9	20,5	11,1	6,2	3,2	4,8	6,3
	— Sitat	0,2	51,3	28,0	9,7	6,3	2,0	1,4	1,3
Diferenţa MEDIA II — I									
	— Nesitat	+1,0	+10,6	—3,4	+2,8	+1,3	+1,6	—3,0	—10,9
	— Sitat	+0,2	+8,0	—9,7	+1,9	+2,0	0	—0,7	—1,5

pentru cerinţele cocsului electrometalurgic (circa 40 × 30 × 20 mm în stare crudă).

După cum rezultă din datele tabelei 5, caracteristicile cocsului produs în etapa martie 1968 prezintă valori asemănătoare cu ale cocsului din etapa decembrie 1967 şi cu prescripţiile stabilite pentru cocsul electrometalurgic, utilizabil în cuptoarele electrice de carbid şi feroaliaje.

Comparativ cu cocsul de import folosit la Combinatul chimic—Tîrnăveni, la cocsul brichete electro-

Tabela 7

PARAMETRII DE FUNCȚIONARE A CUPTOARELOR DE CARBID ÎN PERIOADA EXPERIMENTĂRILOR CU COCS BRICHETE

Medii și consumuri specifice pe etape și perioade

Cuptor	Perioada	Data	Medie				Consum specific kg/t C_2Ca				Consum specific energie, kWh/t
			putere, kW/zi	consum energie kWh/zi	producție C_2Ca, t/zi	litraj, l/kg	cocs	antracit	total cărbune	var	pastă	
Etapa decembrie 1967												
I	Referință	11—20.XII.967	9 563	229 520	73,768	293,5	428,7	178,0	606,7	1 076,5	33,96	3 110
I	Experim.	26.XII.1967 — 4.I.1968	9 466	218 025	68,566	291,3	707,7	—	707,7	1 026,0	30,63	3 180
	Prevăzut pe 1967		—	—	—	—	475,0	190,0	665	977	29	3 337
Etapa aprilie 1968												
I	Referință	1—10.IV.1968	9 242	216 210	66,526	292,0	493,0	176,0	669,0	1 039,5	37,93	3 266
I	Experim.	16—23.IV.1968	9 195	215 555	63,831	290,0	739,7	—	739,7	1 155,5	48,46	3 376
III	Referință	30.III — 10.IV.68	10 400	249 587	82,210	292,0	461,0	177,0	638,0	1 008,8	33,45	3 026
III	Experim.	11—23.IV.1968	10 269	244 361	78,923	293,0	677,5	—	677,5	951,7	44,35	3 096
							(645)*		(645)*			
	Prevăzut pe 1968		—	—	—	—	473	188	661	974	33	3 250

* Recalculat fără concasare.

metalurgic se remarcă un conținut mai scăzut de cenușă și de fosfor, precum și o putere calorică mai ridicată, celelalte valori situîndu-se în același ordin de mărime.

Rezultatele obținute la folosirea acestui cocs în cuptoarele de carbid (I — III) și prezentate în tabela 7 arată că, asigurîndu-se cocsului la fabricație o granulație corespunzătoare, se poate evita concasarea și se pot realiza consumuri în același ordin de mărime cu perioadele de referință cu cocs de import.

Echivalarea realizată la cuptorul III în perioada aprilie, timp de 14 zile, a fost practic egală cu 1, ceea ce arată că la o folosire mai îndelungată, cu acumularea unor observații practice privind exploatarea cuptorului de carbid cu acest nou tip de cocs, se poate ajunge la aceleași consumuri specifice.

Diferențele de consum de energie electrică — puțin importante și sub nivelul de consum prevăzut — se datoresc probabil umidității crescute a cocsului brichete, problemă ce se va rezolva în cazul unei producții curente de cocs brichete electrometalurgic, deoarece prin folosirea stingerii uscate a cocsului se va reduce umiditatea sub 2%.

Consumurile de pastă, relativ mai ridicate, se datoresc calității necorespunzătoare a pastei în perioada experimentărilor.

Trebuie menționat că, în ceea ce privește calitatea carbidului produs în aceste perioade, aceasta a corespuns STAS și că, în general, variațiile de date nu depășesc cu mult cifrele obținute în cursul trimestrului I 1968, cînd s-a lucrat cu cocs clasic de import.

Datele înregistrate arată că nici înlocuirea antracitului nu a fost utilă, deoarece unele fenomene perturbatoare observate în timpul experimentărilor se pare că s-ar datora absenței antracitului din încărcătură.

Din această cauză se consideră utilă — cel puțin pentru prima etapă — înlocuirea numai a cocsului de import, cu cocs brichete electrometalurgic.

În orice caz, încercările au arătat că folosind cocs brichete ICEM electrometalurgic, cu caracteristici analitice și fizice mai bune decît ale cocsului de referință, la o exploatare curentă, o dată cu stăpînirea și modificarea și a altor factori ce concură la obținerea unor indici tehnico-economici mai favorabili (granulația materiilor prime, tensiunea curentului, calitatea pastei și a materiilor prime etc.), rezultatele ce se vor obține vor fi cel puțin la același nivel cu performanțele optime realizate în prezent, iar economicitatea realizată va fi în primul rînd renunțarea la import.

Bibliografie

1. * * * Ullmans Encyklopädie der technischen Chemie, Ed. III, V. Urban Schwarzenberg München—Berlin, p. 1—42.
2. Kuzneţov, L. A. Proizvodstvo karbida kalţia, Moskva, Goshimizdat, 1950.
3. * * * Fabrication de coke spécial pour l'électrométallurgie par les Houillières du Bassin de Lorraine. În: Journal du four électrique, nr. 6, iun.—iul., 1966.
4. Barbu, I., Ştefănescu, I. și colab. Procedeu și rețete pentru fabricarea cocsului brichete. Invenție R.S.R. 50838.

Ion de carboniu, vol. I. Aspecte generale şi metode de investigare (Carbonium Ious, vol. I, General Aspects and Methods of Investigation), editată de George A. Olah, Department of Chemistry, Case Western Reserve University, Cleveland, Ohio şi Paul von Schleyer, Department of Chemistry, Princeton University, Princeton, Interscience Publicherr, John Wiley and Lous, New York, 1968; XIII + 462 p. format 16 × 23 cm.

Ionii de carboniu vor forma subiectul unei lucrări vaste, în cinci volume; în 41 de capitole scrise de 54 de oameni de ştiinţă, vor fi analizate cu competenţă cele mai variate aspecte şi probleme legate de aceste particule.

Volumul întîi cuprinde metodele de investigare a ionilor de carboniu. Capitolul introductiv al acestui volum, semnat de prof. C. D. Neniţescu, reprezintă o foarte interesantă şi atractivă expunere a subiectului. Într-o manieră aparte autorul se ocupă cu diferitele probleme care au fost ridicate şi rezolvate în domeniu, începînd cu descoperirea ionilor de trialchilcarboniu la începutul acestui secol şi terminînd cu dezbaterile privind ionii puternic delocalizaţi şi extinşi din ultimul deceniu. Este deosebit de instructiv pentru cei interesaţi că prof. Neniţescu face incursiune în lucrările mai vechi ale lui Mecewein, Ingold, Whitmore cu privire la prima postulare a ionilor de carboniu ca intermediari reactivi, în transpoziţii moleculare. Cu drept cuvînt se poate afirma că capitolul introductiv poate servi drept ghid pentru un curs gradat asupra ionilor de carboniu. Aspectele termodinamice ale ionilor de carboniu sînt discutate de J. L. Franklin (capitolul 2) şi de E. M. Arnett şi J. W. Larsen (capitolul 12).

Din capitolul 2 se obţin informaţii asupra studiilor efectuate în fază gazoasă şi în soluţie; de asemenea se face o discuţie a problemei asociată cu interpretarea potenţialelor aparente. Capitolul 12 se preocupă de căldurile de formare ale ionilor de carboniu în „acid magic".

Măsurări crioscopice şi conductometrice în acid sulfuric sînt discutate de R. J. Gillespie şi E. A. Robinson în capitolul 3, iar cu conductibilitatea electrolitică în alţi dizolvanţi, mai ales în SO_2 lichid, se ocupă N. N. Lichtin în capitolul 4.

Spectrele electronice ale ionilor de carboniu sînt tratate cu deosebite calităţi, de George Olah, Charles, U. Pittman Jr. şi Martyn C. R. Symons, în capitolul 5. Numeroasele date culese cu atenţie se găsesc cuprinse în tabele din care cercetătorul se poate documenta cu multă uşurinţă.

Spectrele de vibraţie (capitolul 6) şi de rezonanţă magnetică nucleară (capitolul 7) sînt tratate cu competenţă de J. C. Evans şi, respectiv de Gideon Fraenkel şi D. G. Farnum.

Investigaţiile, prin spectrometrie de masă, ale cationilor gazoşi sunt discutate cu grijă de M. M. Bursey şi F. W. McLafferty în capitolul 8; deosebită atenţie s-a dat în acest capitol chimiei ionilor de hidrocarburi, mai ales în ceea ce priveşte investigaţiile din ultimii ani.

Spectroscopia de rezonanţă ionică prin ciclotroni este un capitol (11) discutat, pe baza cercetărilor proprii şi ale altor specialişti de către J. D. Baldeschweiler, reprezentînd pentru mulţi chimişti organicieni un material greu abordabil pe altă cale.

Într-o măsură destul de critică şi competenţă, H. P. Leftin discută problemele legate de ionii de carboniu pe suprafaţa unor catalizatori acizi (capitolul 10).

Cu rolul trasorilor izotopici în cercetarea ionilor de carboniu se ocupă Clair Collins, în capitolul 9, unul dintre cele mai reuşite capitole ale lucrării, datorită atît spiritului critic cu care au fost abordate problemele, cît şi clarităţii expunerii.

Cartea „Aspecte generale şi metode de investigaţii" reprezintă un ansamblu armonios, de înalt nivel ştiinţific.

RECENZII

E. I. JURY, **Teoria şi aplicaţiile metodei transformate în Z** (Theory and application of the Z-transform method), John — Wiley, New-York, 1968, p. 330, 168 figuri, 7 tabele, 4 anexe, 165 mm × 240 mm.

O dată cu dezvoltarea tehnicii de calcul şi cu utilizarea tot mai largă a calculatoarelor electronice pentru analiza şi proiectarea sistemelor, a cunoscut o dezvoltare corespunzătoare şi teoria sistemelor discrete. Această teorie s-a dezvoltat în bună măsură pe baza metodei transformării operaţionale, respectiv transformată în Z, care reprezintă echivalentul transformatei Laplace pentru sistemele continue.

Cartea prof. Jury constituie o expunere sistematică a teoriei şi aplicaţiilor transformatei Z pentru analiză şi sinteza sistemelor discrete, autorul însuşi fiind unul dintre proeminenţii cercetători în acest domeniu. Lucrarea conţine în totalitate 8 capitole.

În capitolul I se prezintă fundamentele matematice ale transformatei Z, iar capitolul următor se ocupă cu utilizarea acestei transformate pentru rezolvarea ecuaţiilor diferenţiale şi cu diferenţe finite.

În capitolul III se examinează în detaliu problema stabilităţii sistemelor discrete liniare, multe din rezultatele prezentate fiind de interes deosebit şi constituind încununarea eforturilor personale ale autorului.

În capitolul IV se examinează unele proprietăţi mai speciale ale metodei transformatei Z, cu aplicaţii în studiul comportării statistice a sistemelor discrete, iar în următorul capitol se aplică această metodă pentru studiul unor clase de sisteme neliniare.

În capitolul VI se examinează unele probleme ale stabilităţii sistemelor discrete neliniare, cu evidenţierea problemei ciclurilor limită.

În capitolul VII se tratează metodele de rezolvare aproximativă a ecuaţiilor diferenţiale cu ajutorul transformatei Z, precum şi problema utilizării acestei metode la analiza sistemelor continue. În ultimul capitol se prezintă unele domenii de aplicaţii ale teoriei dezvoltate, cum ar fi sistemele neliniare cu eşantionare, teoria informaţiei şi filtrării, sisteme economice, circuite secvenţiale şi procese Markov discrete.

În încheierea lucrării se prezintă o serie de probleme menite să lărgească cunoştinţele prezentate în capitolele anterioare. De bună seamă că o dată cu creşterea numărului de aplicaţii ale calculatoarelor în analiza proceselor tehnologice şi, în particular, a celor chimice, este de mare importanţă însuşirea metodei de analiză a sistemelor discrete pentru care scop lucrarea profesorului Jury reprezintă o excelentă tratare a acestui important subiect.

R. S. SHECHTER: **Metoda variaţională în inginerie:** (The variational Method in Engineering), Mc. Graw-Hill (Chemical Engineering Series), 1968, p. 287, 16 tabele, 93 figuri, fără anexe, 165 mm × 240 mm.

În ultimii ani lucrările tehnice de cercetare folosind metodele calculului variaţional au crescut într-o mare măsură remarcîndu-se o tendinţă aproape exponenţială. O dată cu aceasta apariţia unei lucrări care să trateze, pe lîngă fundamentele calculului variaţional, importantele sale domenii de aplicaţie, este deosebit de bine venită şi răspunde unei necesităţi bine conturate. Lucrarea profesorului Shechter conţine în total şapte capitole.

În capitolul I, se prezintă conceptele matematice generale ale calculului variaţional formulîndu-se ecuaţiile Euler — Lagrange şi însoţind expunerea de unele exemple.

Capitolul următor tratează unele probleme de calcul variaţional, cunoscute sub numele de „probleme naturale" şi care sînt legate de stabilirea unei strategii optime în scopul satisfacerii unei funcţii scop dinainte precizat. Exemplele numeroase prezentate în acest capitol sînt în majoritate din domeniul tehnologiei chimice. Capitolul trei examinează metodele de „rezolvare directă" a ecuaţiilor diferenţiale ale problemelor de optimizare.

În capitolul următor se discută formularea variaţională a ecuaţiilor diferenţiale şi se introduce pe lîngă principiul entropiei minime şi metoda potenţialului local, de dezvoltare mai recentă.

Aplicarea pe larg a acestor două metode într-o serie de probleme importante de transport, care interesează procesele chimice, formează obiectul capitolului V.

În capitolul VI se trec în revistă o serie de alte metode variaţionale care să se poată aplica în cazul sistemelor continue, iar ultimul capitol examinează cu ajutorul metodei potenţialului local, procesele dependente de timp, cu aplicare, în special, în studiul stabilităţii hidrodinamice. Întregul material este tratat în legătură directă cu exemple, ceea ce face ca însuşirea acestuia să fie mult mai uşoară şi atractivă.

Prin faptul că prezintă, pe cît a fost posibil, sub o formă unitară, o serie de metode variaţionale folosite astăzi pe scară largă în studiul proceselor chimice, lucrarea prezintă un real interes şi utilitate pentru specialiştii noştri, din acest domeniu, care ar primi în mod foarte favorabil o traducere a lucrării în limba română.

R. Russu

CONSIDERAȚII ASUPRA SCHIMBULUI DE IONI ÎN SITE MOLECULARE CRISTALINE

I STABILIREA UNUI MODEL MATEMATIC.

În general, sitele moleculare cristaline rezultă din sinteza hidrotermală în forma de sodiu, mai rar în cea de potasiu sau mixtă, sodiu-potasiu [1]. Pentru unele utilizări particulare, aceste site moleculare sînt neadecvate fie din cauza dimensiunii porilor, fie din cauza caracterului alcalin al suprafeței [2]. Ambele caracteristici pot fi modificate între anumite limite prin schimbarea cationilor alcalini din structură cu alți cationi, ca, de exemplu, alcalino-teroși, ai metalelor trivalente, ai metalelor din grupa a VIII-a a sistemului periodic sau cu unii cationi complecși ce conțin amoniu.

Schimbarea cationilor, în scopul modificării dimensiunii porilor, afectează această dimensiune inițială în limitele de $\pm$ 1 Å; de exemplu, schimbarea sodiului cu potasiu în sita moleculară de tip A micșorează dimensiunea porilor de la 4 la circa 3 Å, în timp ce schimbarea cu calciu (între anumite limite) mărește această dimensiune la circa 5 Å.

Influența schimbului de ioni asupra caracterului puternic alcalin al suprafeței interioare este mai pronunțată, mergînd pînă la transformarea acestuia în caracter acid, în cazul schimbării ionilor de Na cu ioni de H.

În general [2] se afirmă că pentru a schimba o mică cantitate de cationi de sodiu cu alt cation, este necesară contactarea unei suspensii mecanice de sită moleculară, în apă, cu o soluție a unei sări solubile a cationului respectiv. Gradul de schimb se poate mări într-o oarecare măsură agitînd soluția, mărind concentrația ei, totuși nu întotdeauna se poate obține gradul de schimb dorit. Pentru a obține un grad de schimb de peste 90% [3], soluția trebuie să conțină zeci de echivalenți ai cationului respectiv pentru 1 echivalent de sodiu din sita moleculară. Această informație este incompletă, întrucît din [4] rezultă că, pentru un grad avansat de schimb, concentrația soluției nu este suficient să fie mare, ea trebuie corelată cu repetarea ciclului de schimb de mai multe ori (8—12 ori), cu soluție mereu proaspătă și mai bine (în cazuri particulare) cu trecerea formei de sodiu în formă de amoniu, urmînd ca aceasta să fie tratată cu soluția sării cationului dorit. Se pare totuși că, cu cît soluția este mai concentrată, numărul ciclurilor de schimb este mai mic, pentru obținerea unui grad de schimb necesar [5, 6, 7]. O oarecare importanță prezintă și temperatura la care se efectuează schimbul de ioni. Ea influențează favorabil procesul [8, 9, 10]; totuși nu sînt menționate lucrări la temperaturi de peste 98°C, majoritatea schimburilor efectuîndu-se la temperatura camerei [11—20]. Aceasta sugerează ideea că temperatura influențează totuși relativ puțin gradul de schimb.

S-a observat totuși că se poate ameliora randamentul de schimb dacă între cicluri se alternează cîte o calcinare la temperatură mai mare de 175°C [2].

Ultimele lucrări legate de schimbul de ioni au pus în evidență o noutate, care modifică optica încetățenită în acest domeniu, conform căreia randamentul de schimb crește cu concentrația soluției utilizate. Astfel, în special, în cazul schimbului ionilor de sodiu cu cationii complecși ai elementelor rare, ai metalelor din grupa a VIII-a se preferă utilizarea soluțiilor diluate (maximum 5%), aceasta necesitînd circa 10—12 cicluri de cîte 2 ore sau 8—10 cicluri de 24—72 ore [22—27], probabil datorită difuziunii îngreuiate de dimensiunea mare a acestor cationi, în porii sitelor moleculare.

Pe baza celor menționate, autorul și-a propus să coreleze influențele diferiților parametri mai importanți, să stabilească o ierarhie în influența lor asupra gradului de schimb a ionilor de sodiu cu ioni de calciu.

Partea experimentală

Pentru aceasta s-a ales o sită moleculară de tip *X*, întrucît diametrul porilor este suficient de mare pentru a nu stînjeni difuziunea în comparație cu volumul ionilor de sodiu și al altor ioni, folosiți curent în operații de acest fel. Din motive legate de ușurința de determinare analitică a concentrațiilor, s-a preferat să se lucreze cu soluții de clorură de calciu.

Un ciclu de schimb s-a desfășurat în modul următor: sita moleculară în formă pulverulentă s-a păstrat la etuvă a temperatura de 100°C. Din ea s-au cîntărit cantitățile stabilite. Cantitatea de sită astfel măsurată s-a introdus într-un balon prevăzut cu agitator mecanic cu palete, cu o turație de 600 rot./min, adăugîndu-se peste ea soluția de clorură de calciu, de concentrația și în proporția stabilită. După efectuarea schimbului în timpul stabilit, suspensia de sită moleculară în soluția de schimb s-a evacuat pe o pîlnie de filtrare la vid, fazele s-au separat în cîteva secunde, apoi masa cristalină, după o ușoară uscare la vid, a fost introdusă în etuvă la o temperatură de

250°C. După 4 ore, ciclul de schimb s-a repetat cu soluție proaspătă, iar la sfîrșitul operațiilor sita moleculară s-a spălat cu apă deionizată pînă la lipsa ionului Cl^-. Întrucît sodiul a fost determinat prin metoda fotometriei de flacără, metodă a cărei precizie este de circa $\pm$ 10%, s-au analizat atît probele de sită moleculară cît și soluțiile reziduale, prelevate după efectuarea schimbului, pentru a putea face corecțiile de rigoare.

Pe baza experienței acumulate la studiul schimbului de ioni în alte site moleculare, s-au ales ca parametri de cercetat următorii, considerați ca variabile independente:

— concentrația soluției de clorură de calciu (x_1);
— timpul de efectuare a schimbului (x_2);
— raportul între cantitatea de soluție și cea de sită moleculară luată în lucru (x_3);
— temperatura de efectuare a schimbului (x_4),

iar ca variabilă dependentă, y s-a considerat gradul de schimb în %.

S-a presupus că variabila y depinde de x_1, x_2, x_3, x_4 prin intermediul funcției:

$$y = f\ (x_1,\ x_2,\ x_3,\ x_4).$$

Aceasta se poate dezvolta în serie în jurul unui punct $x_{1,0}$; $x_{2,0}$; $x_{3,0}$; $x_{4,0}$ dacă funcția și un număr suficient de derivate sînt continue. În cazul de față (reacție chimică de schimb) aceste condiții sînt îndeplinite. Dezvoltarea în serie Taylor a funcției y are forma:

$$y = f(x_{1,0},\ x_{2,0},\ x_{3,0},\ x_{4,0}) + \sum_{i=1}^{4} (x_i - x_{i,0}) \frac{\partial f}{\partial x_i} +$$

$$+ \left[\sum_{i=1}^{4} \frac{\partial}{\partial x_i} (x_i - x_{i,0}) \right]^2 f +$$

$$+ \left[\sum_{i=1}^{4} \frac{\partial}{\partial x_i} (x_i - x_{i,0}) \right]^3 f + \ldots + R$$

La măsurarea lui y intervin o serie de erori și pe un domeniu limitat, restul R al dezvoltării nu se poate deosebi de fluctuația valorilor lui y datorită acestora.

În general, din dezvoltarea în serie, termenii de ordinul 1 și 2 exprimă suficient de bine dependența lui y de 4 variabile [30].

Ecuația se simplifică și mai mult dacă dezvoltarea în serie se face în jurul unui punct $x_{i,0} = 0$ ($i = 1, 2, 3, 4$).

Determinarea coeficienților funcției y se face prin analiza regresiei.

Ei se pot calcula și altfel, și anume planificînd un număr de experiențe în cîteva puncte în spațiul cu 4 dimensiuni (4 variabile independente), astfel ca coeficienții să poată fi determinați suficient de exact prin calcule relativ simple.

Pentru cazul de față, y (gradul de schimb) se poate calcula foarte bine dacă se consideră din dezvoltarea în serie a ecuației arătate doar termenii de gradul I, considerînd modelul liniar satisfăcător, adică suprafața de răspuns nu are o curbură pronunțată, interacțiunile între variabile fiind mici:

$$y = a_0 + a_1 x_1 + a_2 x_2 + a_3 x_3 + a_4 x_4 \qquad (1)$$

Acest model liniar urmează să fie verificat prin analiza dispersională a rezultatelor experimentale.

Intervalul de variație al lui x_1 (concentrația soluției de clorură de calciu) a fost cuprins între 10 și 30% gr., al lui x_2 (timpul de schimb) între 15 și 60 min, al lui x_3 (raportul între soluția utilizată și sita moleculară) între 5 și 10 și al lui x_4 (temperatura) între 24 și 98°C.

Codificarea variabilelor s-a făcut astfel:

Variabila	Intervalul		
x_1	10	20	30
x_2	15	37,5	60
x_3	5	7,5	10
x_4	24	61	98
Codificare	—1	0	+1

Numărul de experiențe s-a stabilit printr-o programare ortogonală Box-Wilson [28]. Din factorialul complet s-a efectuat o semireplică condiționată de relația între valorile codificate:

$$x_1 . x_2 . x_3 = x_4$$

Astfel, s-a stabilit o materice ortogonală pentru care în fiecare coloană să fie un număr egal de niveluri superioare și inferioare. Această matrice, care constituie programul experimental, este:

Nr. experienței	Variabile			
	x_1	x_2	x_3	x_4
1	—1	—1	—1	—1
2	—1	—1	1	1
3	—1	1	—1	1
4	—1	1	1	—1
5	1	—1	—1	1
6	1	—1	1	—1
7	1	1	—1	—1
8	1	1	1	1
9	0	0	0	0

După efectuarea experiențelor s-au obținut:

$Y_{Nr.}$	1	2	3	4	5	6	7	8	9
Na% schimbat	61,0	69,7	68,3	64,5	87,1	83,7	82,0	90,3	74,2

Modelul (1) s-a verificat prin analiză dispersională calculînd:

$$\sum yi^2 = a_0^2 \sum x_{0i}^2 + a_1^2 \sum x_{1i}^2 + a_2^2 \sum x_{2i}^2 +$$
$$+ a_3^2 \sum x_{3i}^2 + a_4^2 \sum x_{4i}^2 + \text{Res.}$$

Efectul (1)	x_i^2 (2)	Σxy (3)	Estimația (4)^5 = (2)/(3)	Sumă de pătrate (5) = (2²)/(3)	Grade de libertate
Media (a_0)	9	680,8	75,6	51 500	1
x_1	8	79,6	9,94	701	1
x_2	8	3,6	0,45	1,62	1
x_3	8	10,0	1,25	12,5	1
x_4	8	24,2	3,02	73,6	1
Total				52 288,72	9
Rezidual				82,4	4

Semnificația acestor efecte s-a încercat prin aplicarea criteriului F, care stabilește, pe baza raportului unor dispersii $\frac{S_1^2}{S_2^2}$, condiția ca dispersia față de medie a rezultatelor experimentale σ_1^2, să poată fi considerată deosebită de aceea a erorilor σ_2^2. Pentru aceasta, trebuie ca raportul dispersiilor de selecție $\frac{S_1^2}{S_2^2}$ să se găsească în afara intervalului de încredere determinat de un nivel de semnificație, în cazul de față de 0,1.

Din tabele [29, 30] se iau valorile criteriului F, corespunzătoare acestui nivel de semnificație.

Pentru aplicarea criteriului F s-a calculat mai întîi estimația dispersiei rezultatelor, datorită erorii experimentale, raportînd valoarea efectului rezidual la numărul gradelor de libertate:

$$S^2 = \frac{82,4}{4} = 20,55$$

Verificînd semnificația efectului lui x_2 (efectul cel mai mic):

$$F_{1;4} = \frac{1,62}{20,55} = 0,0788$$

și comparînd această valoare cu F din tabele:

$$F_{1;4;0,9} = 4,45 \qquad F_{1;4} < F_{1;4;0,9} \quad \text{(tabele)}$$

rezultă că, în intervalul studiat, x_2 nu are un efect semnificativ.

Calculînd S^2 pentru noul rezidual:

$$S^2 = \frac{82,2 + 1,62}{5} = 16,7$$

și comparînd din nou valoarea tabelată a lui F cu cea calculată:

$$F_{1;5} = \frac{12,5}{16,7} = 0,75 \qquad F_{1;5} < F_{1;5;0,9}$$

se constată că și efectul lui x_3 este nesemnificativ.

Se recalculează S^2:

$$S^2 = \frac{83,82 + 12,5}{6} = \frac{96,32}{6} = 16,1$$

și în cazul lui x_4:

$$F_{1;6} = \frac{73,6}{16,1} = 4,55 \qquad F_{1;6;0,9} = 3,78$$

$$F_{calc.} > F_{tabele}$$

deci x_4 are un efect semnificativ, de asemenea x_1 care are coeficientul cel mai mare.

Ecuația inițială:

$$y = 75,6 + 9,94\,x_1 + 0,45\,x_2 + 1,25\,x_3 + 3,03\,x_4$$

după aplicarea criteriilor de semnificație, devine:

$$y = 75,6 + 9,94\,x_1 + 3,02\,x_4$$

efectul variabilelor x_2 și x_3 deși pozitiv este nesemnificativ în intervalul studiat.

Pentru verificarea modelului s-au decodificat valorile variabilelor x_1 și x_4 și s-au propus și calculat cîteva condiții experimentale atît în intervalul studiat, cît și în afara lui, pentru a stabili amplitudinea valabilității modelului.

Variabila	Interval					
x_1	10	20	30	15	5	25
x_4	24	61	0,8	42,5	5,5	79,5
Codificare	—1	0	+1	—0,5	—1,5	+0,5
Nr. experienței	1	2	3	4	5	6

S-au făcut cîte două serii de experiențe de schimb de ioni în condițiile arătate, menținînd constante variabilele x_2 și x_3 la valoarea codificată —1, adică $x_2 = 15$ min timp de schimb și $x_3 = 5$, raport între soluție și sita moleculară.

În continuare se dau, pentru comparație, valorile lui y calculate conform modelului și cele experimentale:

Gradul de schimb, y	Experiența					
	1	2	3	4	5	6
Calculat	62,64	75,6	88,56	69,09	56,16	82,11
Determinat	60,2 59,7	73,8 76,1	87,3 89,0	70,2 59,9	52,2 54,1	80,3 83,0

În limitele erorii metodei analitice de determinare a gradului de schimb, concordanța între valorile calculate și cele experimentale se consideră bună. Nu s-a încercat verificarea modelului la valori mai mari ale variabilelor x_1 și x_4, întrucît, mai ales în cazul x_4 (temperatura), depășirea valorii de 98°C,

necesită aparatură specială, capabilă să lucreze la presiune, iar aportul adus de x_4 la valoarea lui y pentru creşterea temperaturii cu 10°C, de exemplu, nu justifică modificarea acesteia.

Trebuie să se mai remarce că valabilitatea modelului nu este generală. În condiţiile cînd concentraţia soluţiilor este mică (x_1), ca şi raportul între soluţie—sită moleculară (x_3), cu alte cuvinte cînd nu se urmăreşte un anumit grad de schimb, ci reţinerea unui anumit cation dintr-o soluţie, deci cînd sita moleculară este utilizată în calitate de schimbător de ioni, modelul are altă formă (se iau în considerare alte variabile). Însă acest caz iese din cadrul preocupărilor legate de materialul expus.

În concluzie, pentru realizarea unui anumit grad de schimb, cei mai importanţi factori care influenţează procesul care duce la rezultatul urmărit sînt concentraţia soluţiei cationului care se introduce în sita moleculară şi temperatura de efectuare a schimbului. Într-o altă lucrare [31] s-a arătat că timpul de variaţie pronunţată a gradului de schimb (x_2), în cazul schimbului Na — Ca, este mai mic de 15 min. După cum a reieşit şi din modelul calculat, peste această valoare, contribuţia acestui factor este pozitivă, dar nesemnificativă, ca şi, de altfel, a raportului între soluţia utilizată şi sita moleculară (x_3).

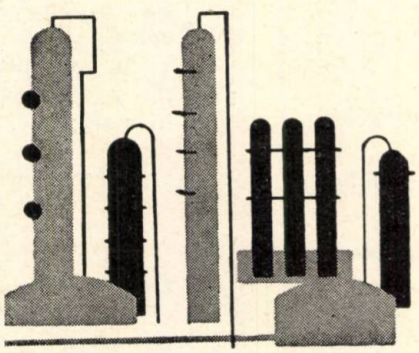
Aşadar, pentru obţinerea unei site moleculare în care ionii de sodiu urmează să fie schimbaţi într-un anumit raport cu ioni de calciu, de exemplu, cu ajutorul relaţiei:

$$y = 75{,}6 + 9{,}94\,x_1 + 3{,}02\,x_4$$

se pot prevedea condiţiile în care trebuie efectuată operaţia pentru atingerea scopului dorit.

Bibliografie

1. Hersh, Ch. Molecular Siees. Reinhold Publ. New York, 1962.
2. Grace, W. R. ş.a. Brevet Francez 1465201, 1966.
3. Piguzova, L. I. şi Vituhina, A. S. În: Him. i tehnol. topliv i masel, **6**, 1963, p. 17.
4. Neimark, I. E. şi Piontkovskaia, M. A. În: Ţeolitî, ih sintez, Svoistra i primenenie, Moscova, 1965, p. 146.
5. Mirski, M. S. şi Maximova, L. M. În: Sinteticeskie ţeolitî, Moscova, 1962, p. 144.
6. * * * V.E.B. Farbenfabrik Wolfen. Brevet Francez 1310179, 1961.
7. * * * Brevet S.U.A. 3140249, 1964.
8. * * * Norton Company, Brevet Francez 1365740, 1963.
9. * * * Socety Mobil Oil, Brevet S.U.A. 3140251, 1964.
10. * * * Union Carb. Corporation. Brevet S.U.A. 3130006, 1964.
11. * * * Union Carb. Corp. Brevet Francez, 1225154, 1958.
12. * * * Union Carb. Corp., Brevet Francez, 1201828, 1957.
13. * * * Union Carb. Corp., Brevet Francez, 1223775, 1958.
14. * * * Union Carb. Corp., Brevet Francez, 1211594, 1958.
15. * * * Union Carb. Corp., Brevet Francez, 1 224159, 1958.
16. Barrer, R. M. şi White, E. A. D. În: Chem. Soc. 1949, p. 1 253.
17. Barrer, R. M. şi White, E. A. D. În: Chem. Soc. 1951, p. 1 267.
18. Barrer, R. M. şi White, E. A. D. În: Chem. Soc. 1952, p. 1 561.
19. Barrer, R. M. şi Mc. Callum N. În: Chem. Soc. 1953, p. 4 033.
20. Breck, D.W. şi Castor, Ch.R. Brevet S.U.A., 3013990, 1960.
21. Piontokovscaia, M. A. şi Neimark, I. E. În: „Ţeolitî ih sintez, Svoistva i primenenie, Moscova, 1965, p. 97.
22. * * * În: Chemical Week, noemb. 1964, p. 76.
23. Wolf, F. şi Fuertig, H. În: Chemische Technik, **19**, nr. 2, 1967, p. 83.
24. Nishizawa, T. şi Hatori, H. Preprints 55 Congr. Cat. Moscova, 1968.
25. Levina, S. A. şi Ermolenko, V. E. În: Kolloiodn. J. **30**, nr. 1, 1968, p. 54.
26. Richardson, J. T. În: J. Catalysis **9**, nr. 2, 1967, p. 178.
27. * * * Socony Mobil Oil Co. Brevet Belgian 632455, 1963.
28. Panaitescu, Gh. şi Russu, R. În: Studii şi cercetări de chimie. Acad. R.S.R. **13**, 71965, p. 727.
29. Rancu, N. şi Tövissi, L. Statistica matematică cu aplicaţii în producţie. Ed. Acad. 1963.
30. Bennett, H. şi Franklin, N. Statistical design John Viley ed. 1960.
31. Russu, R. şi Hilohi, D. rezumat: În: Conf. Rep. de chimie fizică-Bucureşti, 1968.



L. Badea şi Gh. Ivănuş

MODEL MATEMATIC PENTRU PROGRAMAREA LINIARĂ A FLUXULUI DE MATERIALE DINTR-O INSTALAŢIE DE GLICOLI

Optimizarea dimensionării sau funcţionării unei instalaţii chimice sau a aparatelor care intră în componenţa acesteia implică optimizarea cantităţilor de produse care alimentează diferitele utilaje sau care rezultă din acestea.

Datorită faptului că produsele rezultate din unele utilaje servesc pentru alimentarea altora, în sensul desfăşurării procesului tehnologic sau sînt recirculate, fluxul de materiale exprimă calitativ şi cantitativ interdependenţa dintre utilajele instalaţiei.

În cadrul prezentei lucrări s-a urmărit obţinerea unui model matematic pentru optimizarea fluxului de materiale dintr-o instalaţie de glicoli printr-o metodă diferită de cea prezentată anterior [1, 2], şi anume cu ajutorul programării dinamice.

Pentru simplificare, se consideră că utilajele şi aparatele instalaţiei sînt grupate în faze de fabricaţie şi, de asemenea, că în intervalul de timp considerat condiţiile de lucru ale instalaţiei rămîn constante.

În figura 1 este prezentată schema fluxului de materiale din instalaţia de glicoli (ciclul monoetilenglicol), formată din patru faze, şi anume:

1) amestecare, sinteză, concentrare;
2) rectificare I;
3) rectificare II;
4) rectificare III.

În faza 1 oxidul de etilenă provenit de la instalaţia de oxid de etilenă este amestecat cu apă demineralizată proaspătă şi cu un amestec de apă şi monoetilenglicol (MEG), provenit de la faza 2. Amestecul este supus sintezei într-un grup de reactoare, rezultînd un amestec de glicoli care este concentrat prin rectificare. Amestecul concentrat de glicoli este supus rectificării în fazele 2, 3 şi 4.

Din faza 2 este recirculat la faza 1 un produs format în principal din MEG.

Din faza 3 este recirculat la faza 2 un produs format în principal din dietilenglicol (DEG).

Din faza 4 este recirculat la faza 3 un produs format în principal din trietilenglicoli (TEG) şi poliglicoli (PG).

Din faza 2 rezultă MEG concentrat şi din faza 3 — DEG concentrat. Din faza 4 rezultă două amestecuri, unul format din DEG, TEG şi PG şi celălalt — din TEG şi PG.

Se consideră că instalaţia de glicoli este formată din n stadii, fiecare stadiu reprezentînd o fază. Numerotarea stadiilor se face în ordinea inversă a fazelor.

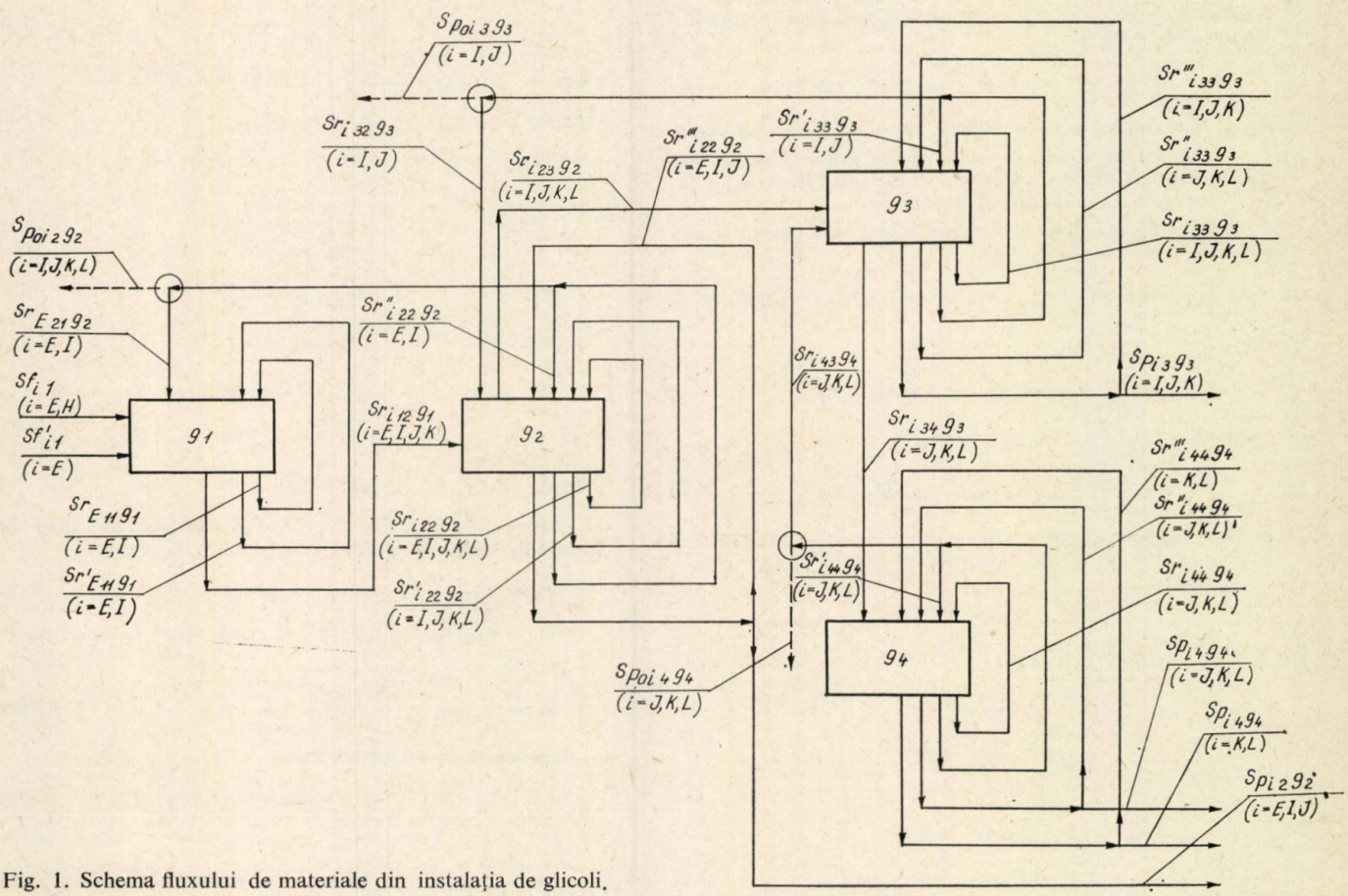


Fig. 1. Schema fluxului de materiale din instalaţia de glicoli.

În conformitate cu principiul optimizării dinamice, beneficiul maxim cumulat corespunzător stadiului 1 (faza 4) este:

$$f_1(S_4) = \max_{w_1} (Sp_{i4}g_4v_{i4} + Sp'_{i4}g_4v'_{i4} + Sr_{i43}g_4v_{i43} - \\ - Sr_{i34}g_3v_{i34} - Sp_{0i4}g_4v_{0i4}) \quad (1)$$

în care:

$Sp_{ij}\,g_j$, $Sp'_{ij}\,g_j$ este greutatea produsului principal, respectiv secundar, rezultat din faza j, kg/h;

$Sr_{ijk}\,g_j$ — greutatea produsului rezultat de la faza j, care alimentează faza k, kg/h;

$Sp_{0ij}\,g_j$ — greutatea produsului eliminat din faza j, kg/h;

v_{ij}, v'_{ij}, v_{0ij} — prețul de cost al produsului principal, respectiv secundar, sau eliminat, rezultat de la faza j, lei/kg;

v_{ijk} — prețul de cost al produsului rezultat de la faza j, care alimentează faza k, lei/kg;

S_j — starea fazei j caracterizată prin debitele produselor de alimentare și produselor rezultate, precum și a compozițiilor acestora;

w_N — condițiile de lucru corespunzătoare stadiului n (temperatură, presiune, debit etc.);

$$i \in E, H, I, J, K, L.,$$

în care:

E — apă, H — oxid de etilenă,

I — MEG, J — DEG, K — TEG, L — PG.

Ecuația (1) exprimă posibilitatea determinării variabilelor de intrare pe baza variabilelor de ieșire. Pentru aceasta sînt necesare restricții care să exprime interdependența calitativă și cantitativă dintre stadiul 1 și celelalte stadii.

În legătură cu stadiul 1 se admit următoarele ipoteze:

— compozițiile produselor $Sr_{i43}g_4$, $Sp_{i4}g_4$, $Sp'_{i4}g_4$ sînt constante;

— compoziția produsului eliminat $Sp_{0i4}g_4$ este aceeași cu a produsului $Sr_{i43}\,g_4$. În consecință, compoziția produsului $Sr_{i34}g_3$ este variabilă:

$$Sr_{i34}\,g_3 = r_{J34}\,g_3 + r_{K34}\,g_3 + r_{L34}\,g_3,$$

$r_{ijk}\,g_j$ este cantitatea de component i în produsul $Sr_{ijk}\,g_j$, kg/h.

— faza 4 fiind o fază de transformare fizică, se poate considera că pentru fiecare component suma cantităților ieșite din fază este egală cu suma cantităților intrate.

Restricțiile bilanțului de materiale pe componenți, corespunzător stadiului 1 sînt:

$$r_{J34}\,g_3 = c_{J43}\,Sr_{i43}\,g_4 + c_{J4}\,Sp_{i4}\,g_4 + c_{J43}\,Sp_{0i4}\,g_4 \quad (1.1)$$

$$r_{K34}\,g_3 = c_{K43}\,Sr_{i43}\,g_4 + c_{K4}\,Sp_{i4}\,g_4 + \\ + c'_{K4}\,Sp'_{i4}\,g_4 + c_{K43}\,Sp_{0i4}\,g_4 \quad (1.2)$$

$$r_{L34}\,g_3 = c_{L43}\,Sr_{i43}\,g_4 + c_{L4}\,Sp_{i4}\,g_4 + \\ + c'_{L4}\,Sp'_{i4}\,g_4 + c_{L43}\,Sp_{0i4}\,g_4 \quad (1.3)$$

în care c_{ijk} este concentrația componentului i în produsul rezultat de la faza j care alimentează faza k, kg/kg.

Notînd:

$$r_{J34}\,g_3 = x_1$$

$$r_{K34}\,g_3 = x_2$$

$$r_{L34}\,g_3 = x_3$$

$$Sr_{i43}\,g_4 = x_4$$

$$Sp_{i4}\,g_4 = x_5$$

$$Sp'_{i4}\,g_4 = x_6$$

$$Sp_{0i4}\,g_4 = x_7$$

și înlocuind în ecuațiile (1.1), (1.2) și (1.3) mărimile exprimate în funcție de variabilele x_t ($t = 1, 2, \ldots, 7$), se obține:

$$x_1 = c_{J43}\,x_4 + c_{J4}\,x_5 + c_{J43}\,x_7 \quad (1.1a)$$

$$x_2 = c_{K43}\,x_4 + c_{K4}\,x_5 + c'_{K4}\,x_6 + c_{K43}\,x_7 \quad (1.2a)$$

$$x_3 = c_{L43}\,x_4 + c_{L4}\,x_5 + c'_{L4}\,x_6 + c_{L43}\,x_7 \quad (1.3a)$$

Pentru determinarea variabilelor x_t, sistemului de ecuații (1.1)a — (1.3)a i se adaugă următoarele restricții (de capacitate) sub formă de inecuații:

$$x_1 + x_2 + x_3 \leqslant (Sr_{i34}\,g_3)\,max \quad (1.4a)$$

$$x_4 + x_7 \leqslant (Sr_{i43}\,g_4)\,max \quad (1.5a)$$

$$x_5 \leqslant (Sp_{i4}\,g_4)\,max \quad (1.6a)$$

$$x_6 \leqslant (Sp'_{i4}\,g_4)\,max \quad (1.7a)$$

Beneficiul maxim cumulat corespunzător stadiului 2 (faza 3) este:

$$f_2(S_3) = \max_{w_2} [(Sp_{i3}\,g_3\,v_{i3} + Sr_{i32}\,g_3\,v_{i32} + Sr_{i34}\,g_3\,v_{i34} - \\ - Sr_{i23}\,g_2\,v_{i23} - Sr_{i43}\,g_4\,v_{i43} - Sp_{0i3}\,g_3v_{0i3}) + f_1(S_4)] \quad (2)$$

Ipotezele în legătură cu stadiul 2 sînt:

— compozițiile produselor $Sr_{i32}g_3$ și $Sp_{i3}g_3$ sînt constante;

— produsul $Sp_{0i3}\,g_3$ eliminat din fază are aceeași compoziție cu a produsului recirculat $Sr_{i32}\,g_3$;

— compoziția produsului $Sr_{i23}\,g_2$ este variabilă:

$$Sr_{i23}\,g_2 = r_{I23}\,g_2 + r_{J23}\,g_2 + r_{K23}\,g_2 + r_{L23}\,g_2.$$

Faza 3 fiind tot o fază de transformare fizică, restricțiile bilanțului de materiale pentru stadiul 2 sînt:

$$r_{I23}\,g_2 = c_{I32}\,Sr_{i32}\,g_3 + c_{I3}\,Sp_{i3}\,g_3 + c_{I32}\,Sp_{0i3}\,g_3 \quad (2.1)$$

$$r_{J23}\,g_2 = c_{J32}\,Sr_{i32}\,g_3 - c_{J43}\,Sr_{i43}\,g_4 + r_{J34}\,g_3 + \\ + c_{J3}\,Sp_{i3}\,g_3 + c_{J32}\,Sp_{0i3}\,g_3 \quad (2.2)$$

$$r_{K23}\,g_2 = -c_{K43}\,Sr_{i43}\,g_4 + r_{K34}\,g_3 + c_{K3}\,Sp_{i3}\,g_3 \quad (2.3)$$

$$r_{L23}\,g_2 = -c_{L43}\,Sr_{i43}\,g_4 + r_{L34}\,g_3 \quad (2.4)$$

Notînd:

$$r_{I23}\,g_2 = x_8$$

$$r_{J23}\,g_2 = x_9$$

$$r_{K23}\,g_2 = x_{10}$$

$$r_{L23}\,g_2 = x_{11}$$

$$Sr_{i32}\,g_3 = x_{12}$$

$$Sp_{i3}\,g_3 = x_{13}$$

$$Sp_{0i3}\,g_3 = x_{14}$$

și înlocuind în ecuațiile (2.1) — (2.4) mărimile exprimate în funcție de variabilele x_t ($t = 8, 9, \ldots, 15$), se obține:

$$x_8 = c_{I32}\,x_{12} + c_{I3}\,x_{13} + c_{I32}\,x_{14} \quad (2.1a)$$

$$x_9 = c_{J32}\,x_{12} - c_{J43}\,x_4 + x_1 + c_{J3}\,x_{13} + c_{J32}\,x_{14} \quad (2.2a)$$

$$x_{10} = -c_{K43}\,x_4 + x_2 + c_{K3}\,x_{13} \quad (2.3a)$$

$$x_{11} = -c_{L43}\,x_4 + x_3 \quad (2.4a)$$

Restricțiile de capacitate sînt:

$$x_8 + x_9 + x_{10} + x_{11} \leqslant (Sr_{i23}g_2)max \quad (2.5a)$$

$$x_{12} + x_{14} \leqslant (Sr_{i32}g_3)max \quad (2.6a)$$

$$x_{13} \leqslant (Sp_{i3}g_3)max \quad (2.7a)$$

Beneficiul maxim (cumulat) corespunzător stadiului 3 (faza 2) este:

$$f_3(S_2) = \max_{w_3}[(Sp_{i2}\,g_2\,v_{i2} + Sp_{i21}\,g_2\,v_{i21} + Sr_{i23}\,g_2\,v_{i23} - Sr_{i12}\,g_1\,v_{i12} - Sr_{i32}\,g_3\,v_{i32} - p_{0I2}\,g_2\,v_I - p_{0J2}\,g_2\,v_J - p_{0K2}\,g_2\,v_K - p_{0L2}\,g_2\,v_L) + f_2(S_3)] \quad (3)$$

$p_{0ij}\,g_j$ este cantitatea de component i eliminată din faza j, kg/h;

v_i — prețul de cost al componentului i, lei/kg.

Ipotezele în legătură cu stadiul 3 sînt:

— compozițiile produselor $Sr_{i12}g_1$, $Sr_{i21}g_2$ și $Sp_{i2}g_2$ sînt constante;

— produsul eliminat din fază are compoziție variabilă și nu conține componentul E:

$$Sp_{0i2}\,g_2 = p_{0I2}\,g_2 + p_{0J2}\,g_2 + p_{0K2}\,g_2 + p_{0L2}\,g_2$$

Faza 2 fiind o fază de transformare fizică, restricțiile bilanțului de materiale pentru stadiul 3 sînt:

$$c_{E12}\,Sr_{i12}\,g_1 = c_{E21}\,Sr_{i21}\,g_2 + c_{E2}\,Sp_{i2}\,g_2 \quad (3.1)$$

$$c_{I12}Sr_{i12}\,g_1 = c_{I21}\,Sr_{i21}\,g_2 - c_{I32}\,Sr_{i32}\,g_3 + r_{I23}\,g_2 + c_{I2}\,Sp_{i2}\,g_2 + p_{0I2}\,g_2 \quad (3.2)$$

$$c_{J12}\,Sr_{i12}\,g_1 = -c_{J32}\,Sr_{i32}\,g_3 + r_{J23}\,g_2 + p_{0J2}\,g_2 \quad (3.3)$$

$$c_{K12}\,Sr_{i12}\,g_1 = r_{K23}\,g_2 + p_{0K2}\,g_2 \quad (3.4)$$

$$c_{L12}\,Sr_{i12}\,g_1 = r_{L23}\,g_2 + p_{0L2}\,g_2 \quad (3.5)$$

Notînd:

$$Sr_{i12}\,g_1 = x_{15}$$
$$Sr_{i21}\,g_2 = x_{16}$$
$$Sp_{i2}\,g_2 = x_{17}$$
$$p_{0I2}\,g_2 = x_{18}$$
$$p_{0J2}\,g_2 = x_{19}$$
$$p_{0K2}\,g_2 = x_{20}$$
$$p_{0L2}\,g_2 = x_{21}$$

și înlocuind în ecuațiile (3.1) — (3.5) mărimile exprimate în funcție de variabilele x_t ($t = 15, 16, \ldots, 21$), se obține:

$$c_{E12}\,x_{15} = c_{E21}\,x_{16} + c_{E2}\,x_{17} \quad (3.1)a$$

$$c_{I12}\,x_{15} = c_{I21}\,x_{16} - c_{I32}\,x_{12} + x_8 + c_{I2}\,x_{17} + x_{18} \quad (3.2)a$$

$$c_{J12}\,x_{15} = -c_{J32}\,x_{12} + x_9 + c_{J2}\,x_{17} + x_{19} \quad (3.3)a$$

$$c_{K12}\,x_{15} = x_{10} + x_{20} \quad (3.4)a$$

$$c_{L12}\,x_{15} = x_{11} + x_{21} \quad (3.5)a$$

Restricțiile de capacitate sînt:

$$x_{16} \leqslant (Sr_{i21}\,g_2)max \quad (3.6)a$$

$$x_{17} \geqslant (Sp_{i2}\,g_2)min \quad (3.7)a$$

Restricția (3.7)a se referă la cantitatea minimă de produs finit principal (monoetilenglicol concentrat) care trebuie obținută în instalație.

Beneficiul maxim cumulat corespunzător stadiului 4 (faza 1) este:

$$f_4(S_1) = \max_{w_4}[(Sr_{i12}\,g_1\,v_{i12} - f_{H1}\,v_H - f'_{E1}\,v_E - Sr_{i21}\,g_2\,v_{i21}) + f_3(S_2)] \quad (4)$$

în care:

f_{H1} este cantitatea de component H din materia primă principală Sf_{i1} (oxid de etilenă de concentrație 97%), care alimentează faza 1, kg/h;

$f'_{E1} = Sf'_{i1}$ — cantitatea de materie primă secundară (apă demineralizată) care alimentează faza 1, kg/h.

În legătură cu stadiul 4, se admite că produsele de alimentare Sf_{i1}, Sf'_{i1} și $Sr_{i21}\,g_2$ au compoziția constantă.

Faza 1 fiind o fază de transformare chimică (sinteză), restricțiile bilanțului de materiale pot fi scrise sub forma:

$$f_{E1} + f_{H1} + f'_{E1} + Sr_{i21}\,g_2 = Sr_{i12}\,g_1 \quad (4.1)$$

$$f_{E1} = y_{EH1}\,f_{H1} \quad (4.2)$$

$$f'_{E1} = y'_{EH1}\,f_{H1} \quad (4.3)$$

în care:

$y_{EH1} = f_{E1}/f_{H1}$ este raportul dintre cantitatea de component E și cantitatea de component H în materia primă Sf_{i1};

$y'_{EH1} = f'_{E1}/f_{H1}$ — raportul dintre cantitatea de component E din produsul Sf'_{i1} și cantitatea de component H din materia primă Sf_{i1}.

f_{E1} — cantitatea de component E din materia primă Sf_{i1}, kg/h.

Notînd:

$$f_{H1} = x_{22}$$
$$f_{E1} = x_{23}$$
$$f'_{E1} = x_{24}$$

și înlocuind în ecuațiile (4.1) — (4.3) mărimile exprimate în funcție de variabilele x_t ($t = 22, 23, 24$), se obține:

$$x_{22} + x_{23} + x_{24} + x_{16} = x_{15} \quad (4.1)a$$

$$x_{23} = y_{EH1}\,x_{22} \quad (4.2)a$$

$$x_{24} = y'_{EH1}\,x_{22} \quad (4.3)a$$

Dacă în ecuația (4) se fac consecutiv înlocuirile corespunzătoare ecuațiilor (3), (2) și (1), se obține după reducerea termenilor:

$$f_4(S_1) = \max_{w_4}(v_{i4}\,x_5 + v'_{i4}\,x_6 - v_{0i4}\,x_7 + v_{i3}\,x_{13} - v_{0i3}\,x_{14} + v_{i2}\,x_{17} - v_I\,x_{18} - v_J\,x_{19} - v_K\,x_{20} - v_L\,x_{21} - v_H\,x_{22} - v_E\,x_{24}) \quad (5)$$

Modelul matematic pentru optimizarea fluxului de materiale al instalației de glicoli se obține cu ajutorul ecuațiilor (1.1)a — (1.3)a, (2.1)a — (2.4)a, (3.1)a — (3.5)a, (4.1)a — (4.3)a, al inecuațiilor (1.4)a — (1.7)a, (2.5)a — (2.7)a, (3.6)a — (3.7)a și al funcției obiectiv reprezentate prin ecuația (5), ținînd seamă că v_{i4}, v'_{i4} v_K, $v_L = 0$:

$$x_1 - c_{J43}\,x_4 - c_{J4}\,x_5 - c_{J43}\,x_7 = 0 \quad (6.1)$$

$$x_2 - c_{K43}\,x_4 - c_{K4}\,x_5 - c'_{K4}\,x_6 - c_{K43}\,x_7 = 0 \quad (6.2)$$

$$x_3 - c_{L43}\,x_4 - c_{L4}\,x_5 - c'_{L4}\,x_6 - c_{L43}\,x_7 = 0 \quad (6.3)$$

$$-x_8 + c_{I32}\,x_{12} + c_{I3}\,x_{13} + c_{I32}\,x_{14} = 0 \quad (6.4)$$

$$x_1 - c_{J43}\,x_4 - x_9 + c_{J32}\,x_{12} + c_{J3}\,x_{13} + c_{J32}\,x_{14} = 0 \quad (6.5)$$

$$x_2 - c_{K43}\,x_4 - x_{10} + c_{K3}\,x_{13} = 0 \quad (6.6)$$

$$x_3 - c_{L43}\,x_4 - x_{11} = 0 \quad (6.7)$$

$$c_{E12}\,x_{15} - c_{E21}\,x_{16} - c_{E2}\,x_{17} = 0 \quad (6.8)$$

$$-x_8 + c_{I32}\,x_{12} + c_{I12}\,x_{15} - c_{I21}\,x_{16} - c_{I2}\,x_{17} - x_{18} = 0 \quad (6.9)$$

$$-x_9 + c_{J32}\,x_{12} + c_{J12}\,x_{15} - c_{J2}\,x_{17} - x_{19} = 0 \quad (6.10)$$

$$-x_{10} + c_{K12}\,x_{15} - x_{20} = 0 \tag{6.11}$$

$$-x_{11} + c_{L12}\,x_{15} - x_{21} = 0 \tag{6.12}$$

$$x_{15} - x_{16} - x_{22} - x_{23} - x_{24} = 0 \tag{6.13}$$

$$y_{EH1}\,x_{22} - x_{23} = 0 \tag{6.14}$$

$$y'_{EH1}\,x_{22} - x_{24} = 0 \tag{6.15}$$

$$x_1 + x_2 + x_3 + x_{25} = (Sr_{i34}\,g_3)\ max \tag{6.16}$$

$$x_4 + x_7 + x_{26} = (Sr_{i43}\,g_4)\ max \tag{6.17}$$

$$x_5 + x_{27} = (Sp_{i4}\,g_4)\ max \tag{6.18}$$

$$x_6 + x_{28} = (Sp'_{i4}\,g_4)\ max \tag{6.19}$$

$$x_8 + x_9 + x_{10} + x_{11} + x_{29} = (Sr_{i23}\,g_2)\ max \tag{6.20}$$

$$x_{12} + x_{14} + x_{30} = (Sr_{i32}\,g_3)\ max \tag{6.21}$$

$$x_{13} + x_{31} = (Sp_{i3}\,g_3)\ max \tag{6.22}$$

$$x_{16} + x_{32} = (Sr_{i21}\,g_2)\ max \tag{6.23}$$

$$x_{17} - x_{33} = (Sp_{i2}\,g_2)\ min \tag{6.24}$$

$$(max)\ z = -v_{0i4}\,x_7 + v_{i3}\,x_{13} - v_{0i3}\,x_{14} + v_{i2}\,x_{17} - \\ - v_I\,x_{18} - v_J\,x_{19} - v_H\,x_{22} - v_E\,x_{24} - \tag{6.25}$$

$x_{25} - x_{33}$ sînt variabile de compensaţie.

În legătură cu modelul matematic exprimat prin ecuaţiile (6.1) — (6.25) pot fi făcute următoarele observaţii:

— Funcţia obiectiv exprimată prin ecuaţia (6.25) este o ecuaţie liniară de forma:

$$(max)\ z = cX \tag{7}$$

— Restricţiile reprezentate de ecuaţiile (6.1) (6.24) sînt un sistem de ecuaţii liniare de forma:

$$AX = b \tag{8}$$

şi:

$$X \geqslant 0 \tag{9}$$

$c = (c_1, c_2, \ldots, c_{33})$ este un vector linie;

$$X = \begin{pmatrix} x_1 \\ x_2 \\ \vdots \\ x_{33} \end{pmatrix} \text{— vector coloană;}$$

$$A = \begin{pmatrix} a_{11} & a_{12} & \ldots & a_{1\,33} \\ a_{21} & a_{22} & \ldots & a_{2\,33} \\ \ldots & \ldots & \ldots & \ldots \\ a_{241} & a_{242} & \ldots & a_{2433} \end{pmatrix} = (a_{eh}) \text{— matrice;}$$

$$b = \begin{pmatrix} b_1 \\ b_2 \\ \vdots \\ b_{24} \end{pmatrix} \text{— vector coloană;}$$

$$0 = \begin{pmatrix} d_1 = 0 \\ d_2 = 0 \\ \vdots \\ d_{33} = 0 \end{pmatrix} \text{— vector coloană nul.}$$

Rezolvarea modelului matematic exprimat prin ecuaţiile (6.1) — (6.25) este o problemă de programare liniară. Soluţia optimă poate fi obţinută cu ajutorul unui calculator electronic folosind un algoritm bazat pe metoda iterativă a lui Danzig.

Pentru determinarea cantităţilor de produse recirculate la fazele de la care au rezultat, se consideră că rapoartele dintre acestea şi cantităţile totale ale componenţilor care alimentează fazele respective sînt constante. În acest sens este necesară determinarea mărimilor g_j:

$$g_1 = (f_{E1} + f_{H1} + f'_{E1} + Sr_{i21}\,g_2)/(1 - Sr_{i11} - Sr'_{i11}) = \\ (x_{16} + x_{22} + x_{23} + x_{24})/(1 - Sr_{i11} - Sr'_{i11}) \tag{10}$$

$$g_2 = (Sr_{i12}\,g_1 + Sr_{i32}\,g_3)/(1 - Sr_{i22} - Sr'_{i22} - Sr''_{i22} - Sr'''_{i22}) = \\ (x_{12} + x_{15})/(1 - Sr_{i22} - Sr'_{i22} - Sr''_{i22} - Sr'''_{i22}) \tag{11}$$

$$g_3 = (Sr_{i23}\,g_2 + Sr_{i43}\,g_4)/(1 - Sr_{i33} - Sr'_{i33} - Sr''_{i33} - Sr'''_{i33}) = \\ (x_4 + x_8 + x_9 + x_{10} + x_{11})/(1 - Sr_{i33} - Sr'_{i33} - Sr''_{i33} - Sr'''_{i33}) \tag{12}$$

$$g_4 = (Sr_{i34}\,g_3)/(1 - Sr_{i44} - Sr'_{i44} - Sr''_{i44} - Sr'''_{i44}) = \\ (x_1 + x_2 + x_3)/(1 - Sr_{i44} - Sr'_{i44} - Sr''_{i44} - Sr'''_{i44}) \tag{13}$$

unde:

g_j este greutatea tuturor componenţilor care alimentează faza j în unitatea de timp, kg/h;

Sr_{ijj} — raportul dintre suma greutăţilor componenţilor i care constituie reciclul fazei j şi mărimea g_j.

Cu ajutorul valorilor variabilelor $x_1 - x_{24}$ determinate prin rezolvarea modelului matematic exprimat prin ecuaţiile (6.1) — (6.25), a valorilor mărimilor g determinate cu ajutorul ecuaţiilor (10) — (13) şi a *constantelor determinate experimental, pot fi calculate celelalte mărimi care caracterizează fluxul de materiale al instalaţiei.*

Exemplu

Datele iniţiale:

$c_{J43} = 0{,}50$; $c_{K43} = 0{,}40$; $c_{L43} = 0{,}10$;

$c_{J4} = 0{,}01$; $c_{K4} = 0{,}45$; $c_{L4} = 0{,}54$;

$c'_{K4} = 0{,}10$; $c'_{L4} = 0{,}90$;

$c_{I32} = 0{,}90$; $c_{J32} = 0{,}10$;

$c_{I3} = 0{,}002$; $c_{J3} = 0{,}990$; $c_{K3} = 0{,}008$;

$c_{E21} = 0{,}96$; $c_{I21} = 0{,}04$;

$c_{E12} = 0{,}05$; $c_{I12} = 0{,}80$; $c_{J12} = 0{,}10$; $c_{K12} = 0{,}01$; $c_{L12} = 0{,}04$;

$c_{E2} = 0{,}001$; $c_{I2} = 0{,}995$; $c_{J2} = 0{,}004$;

$y_{EH1} = 0{,}02$; $y'_{EH1} = 0{,}32$;

$v_H = 9{,}7$ lei/kg; $v_I = 9{,}2$ lei/kg; $v_J = 10{,}5$ lei/kg; $v_E = 0{,}02$ lei/kg; v_K, $v_L = 0$;

$(Sr_{i34}\,g_3)\ max = 200$ kg/h; $(Sr_{i43}\,g_4)\ max = 60$ kg/h; $(Sp_{i4}\,g_4)\ max = 80$ kg/h; $(Sp'_{i4}\,g_4)\ max = 60$ kg/h; $(Sr_{i23}\,g_2)\ max = 400$ kg/h;

$(Sr_{i32}\,g_3)\ max = 180$ kg/h; $(Sp_{i3}\,g_3)\ max = 120$ kg/h; $(Sr_{i21}\,g_2)\ max = 230$ kg/h; $Sp_{i2}\,g_2)\ min = 1000$ kg/h;

$Sr_{i11} = 0{,}39$; $Sr'_{i11} = 0{,}50$;

$Sr_{i22} = 0{,}21$; $Sr'_{i22} = 0{,}65$; $Sr''_{i22} = 0{,}006$; $Sr'''_{i22} = 0{,}077$;

$Sr_{i33} = 0{,}56$; $Sr'_{i32} = 0{,}05$; $Sr''_{i33} = 0{,}31$; $Sr'''_{i33} = 0{,}032$;

$Sr_{i44} = 0{,}26$; $Sr'_{i44} = 0{,}16$; $Sr''_{i44} = 0{,}17$; $Sr'''_{i44} = 0{,}26$;

$c_{E11} = 0{,}99$; $c_{I11} = 0{,}01$;

$c'_{E11}=0{,}81$; $c'_{I11}=0{,}15$; $c'_{J11}=0{,}02$; $c'_{K11}=0{,}01$; $c'_{L11}=0{,}01$;

$c_{E22}=0{,}01$; $c_{I22}=0{,}80$; $c_{J22}=0{,}10$; $c_{K22}=0{,}03$; $c_{L22}=0{,}06$;

$c'_{I22}=0{,}38$; $c'_{J22}=0{,}35$; $c'_{K22}=0{,}07$; $c'_{L22}=0{,}20$;

$c''_{E22}=0{,}97$; $c''_{I22}=0{,}03$;

$c'''_{E22}=0{,}002$; $c'''_{I22}=0{,}995$; $c'''_{J22}=0{,}003$;

$c_{I33}=0{,}01$; $c_{J33}=0{,}53$; $c_{K33}=0{,}14$; $c_{L33}=0{,}32$;

$c'_{I33}=0{,}90$; $c'_{J33}=0{,}10$;

$c''_{J33}=0{,}19$; $c''_{K33}=0{,}33$; $c''_{L33}=0{,}48$;

$c'''_{J33}=0{,}99$; $c'''_{K33}=0{,}01$;

$c_{J44}=0{,}01$; $c_{K44}=0{,}29$; $c_{L44}=0{,}70$;

$c'_{J44}=0{,}50$; $c'_{K44}=0{,}40$; $c'_{L44}=0{,}10$;

$c''_{J44}=0{,}03$; $c''_{K44}=0{,}45$; $c''_{L44}=0{,}52$

$c'''_{K44}=0{,}10$; $c'''_{L44}=0{,}90$.

Rezolvarea:

1. Calculul preţului de cost al produselor:

$$v_{0i4}=c_{J43}\,v_J=0{,}50\,.\,10{,}5=5{,}25 \text{ lei/kg};$$

$$v_{i3}=c_{I3}\,v_I+c_{J3}\,v_J=0{,}002\cdot 9{,}2+0{,}990\cdot 10{,}5=10{,}41;$$

$$v_{0i3}=c_{I32}\,v_I+c_{J32}\,v_J=0{,}90\cdot 9{,}2+0{,}10\cdot 10{,}5=9{,}33;$$

$$v_{i2}=c_{E2}\,v_E+c_{I2}\,v_I+c_{J2}\,v_J=0{,}001\cdot 0{,}02+0{,}995\cdot 9{,}2+ +0{,}004\cdot 10{,}5=9{,}20.$$

2. Modelul matematic pentru optimizarea fluxului de materiale, conform ecuaţiilor (6.1) — (6.25), este:

$$x_1-0{,}5x_4-0{,}01x_5-0{,}5x_7=0 \quad (1)$$

$$x_2-0{,}4x_4-0{,}45x_5-0{,}1x_6-0{,}4x_7=0 \quad (2)$$

$$x_3-0{,}1x_4-0{,}54x_5-0{,}9x_6-0{,}1x_7=0 \quad (3)$$

$$-x_8+0{,}9x_{12}+0{,}002x_{13}+0{,}9x_{14}=0 \quad (4)$$

$$x_1-0{,}5x_4-x_9+0{,}1x_{12}+0{,}99x_{13}+0{,}1x_{14}=0 \quad (5)$$

$$x_2-0{,}4x_4-x_{10}+0{,}008x_{13}=0 \quad (6)$$

$$x_3-0{,}1x_4-x_{11}=0 \quad (7)$$

$$0{,}05x_{15}-0{,}96x_{16}-0{,}001x_{17}=0 \quad (8)$$

$$-x_8+0{,}9x_{12}+0{,}8x_{15}-0{,}04x_{16}-0{,}995x_{17}-x_{18}=0 \quad (9)$$

$$-x_9+0{,}1x_{12}+0{,}1x_{15}-0{,}004x_{17}-x_{19}=0 \quad (10)$$

$$-x_{10}+0{,}01x_{15}-x_{20}=0 \quad (11)$$

$$-x_{11}+0{,}04x_{15}-x_{21}=0 \quad (12)$$

$$x_{15}-x_{16}-x_{22}-x_{23}-x_{24}=0 \quad (13)$$

$$0{,}02x_{22}-x_{23}=0 \quad (14)$$

$$0{,}32x_{22}-x_{24}=0 \quad (15)$$

$$x_1+x_2+x_3+x_{25}=200 \quad (16)$$

$$x_4+x_7+x_{26}=80 \quad (17)$$

$$x_5+x_{27}=70 \quad (18)$$

$$x_6+x_{28}=60 \quad (19)$$

$$x_8+x_9+x_{10}+x_{11}+x_{29}=480 \quad (20)$$

$$x_{12}+x_{14}+x_{30}=200 \quad (21)$$

$$x_{13}+x_{31}=150 \quad (22)$$

$$x_{16}+x_{32}=280 \quad (23)$$

$$x_{17}-x_{33}=1000 \quad (24)$$

$$(max)z=-5{,}25x_7+10{,}41x_{13}-9{,}33x_{14}+9{,}20x_{17}- -9{,}20x_{18}-10{,}50x_{19}-9{,}70x_{22}-0{,}02x_{24} \quad (25)$$

3. Soluţia obţinută prin metoda simplex cu ajutorul calculatorului electronic NEAC 1240 de la Centrul de calcul economic şi cibernetică economică este:

$x_1=40{,}3$; $x_2=46{,}2$; $x_3=25{,}0$; $x_{12}=200{,}0$; $x_{28}=60{,}0$;

$x_9=168{,}8$; $x_{10}=15{,}4$; $x_{15}=1537{,}5$; $x_{23}=21{,}8$; $x_{17}=1232{,}7$;

$x_{25}=88{,}5$; $x_{33}=232{,}7$; $x_{22}=1088{,}6$; $x_{24}=348{,}3$; $x_{16}=78{,}8$;

$x_{21}=44{,}5$; $x_4=80{,}0$; $x_{11}=17{,}0$; $x_{27}=38{,}5$; $x_{29}=98{,}5$;

$x_8=180{,}3$; $x_5=31{,}5$; $x_{32}=201{,}2$; $x_{13}=150{,}0$;

$(max)z=2336{,}2$.

4. Calculul mărimilor g_j, conform ecuaţiilor (10) — (13):

$$g_1=(78{,}8+1088{,}6+21{,}8+348{,}3)/(1-0{,}39-0{,}50)= =13977{,}27$$

$$g_2=(200+1537{,}5)/(1-0{,}21-0{,}65-0{,}006-0{,}077)= =30\,482{,}46$$

$$g_3=(80+180{,}3+168{,}8+15{,}4+17{,}0)/(1-0{,}56-0{,}05- -0{,}31-0{,}032)=9\,614{,}58$$

$$g_4=(40{,}3+46{,}2+25{,}0)/(1-0{,}26-0{,}16-0{,}17-0{,}26)= =743{,}33$$

5. Valorile mărimilor fluxului de materiale optim determinate cu ajutorul variabilelor x_1-x_{24} şi g_1-g_4:

1) $Sf_{i1}=x_{22}+x_{23}=1088{,}6+21{,}8=1\,110{,}40$

2) $Sf'_{i1}=f'_{E1}=x_{24}=348{,}3$

3) $Sr_{i11}\,g_1=0{,}39\cdot 13\,977{,}27=5\,451{,}1$

$r_{i11}\,g_1=c_{i11}\,Sr_{i11}\,g_1 \quad (i=E,\ I)$

$r_{E11}\,g_1=0{,}99\cdot 0{,}39\cdot 13\,977{,}27=5\,396{,}6$

$r_{I11}\,g_1=0{,}01\cdot 0{,}39\cdot 13\,977{,}27=54{,}5$

4) $Sr'_{i11}\,g_1=0{,}50\cdot 13977{,}27=6988{,}6$

$r'_{i11}\,g_1=c'_{i11}\,Sr'_{i11}\,g_1 \quad (i=E,\ I,\ J,\ K,\ L)$

$r'_{E11}\,g_1=0{,}81\cdot 0{,}50\cdot 13977{,}27=5660{,}8$

$r'_{I11}\,g_1=0{,}15\cdot 0{,}50\cdot 13977{,}27=1048{,}3$

$r'_{J11}\,g_1=0{,}02\cdot 0{,}50\cdot 13977{,}27=139{,}7$

$r'_{K11}\,g_1=0{,}01\cdot 0{,}50\cdot 13977{,}27=69{,}9$

$r'_{L11}\,g_1=0{,}01\cdot 0{,}50\cdot 13977{,}27=69{,}9$

5) $Sr_{i21}\,g_2=x_{16}=78{,}8$

$r_{i21}\,g_2=c_{i21}\,x_{16} \quad (i=E,\ I)$

$r_{E21}\,g_2=0{,}96\cdot 78{,}8=75{,}6$

$r_{I21}\,g_2=0{,}04\cdot 78{,}8=3{,}2$

6) $Sr_{i12}\,g_1=x_{15}=1537{,}5$

$r_{i12}\,g_1=c_{i12}\,x_{15} \quad (i=E,\ I,\ J,\ K,\ L)$

$r_{E12}\,g_1=0{,}05\cdot 1537{,}5=76{,}9$

$r_{I12}\,g_1=0{,}80\cdot 1537{,}5=1230{,}0$

$r_{J12}\,g_1=0{,}10\cdot 1537{,}5=153{,}7$

$r_{K12}\,g_1=0{,}01\cdot 1537{,}5=15{,}4$

$r_{L12}\,g_1=0{,}04\cdot 1537{,}5=61{,}5$

7) $Sr_{i32}\,g_3=x_{12}=200{,}0$

$r_{i32}\,g_3=c_{i32}\,x_{12} \quad (i=I,\ J)$

$r_{I32}\,g_3=0{,}90\cdot 200{,}0=180{,}0$

$r_{J32}\,g_3=0{,}10\cdot 200{,}0=20{,}0$

8) $Sr_{i22}\, g_2 = 0{,}21 \cdot 30482{,}46 = 6401{,}3$

$r_{i22}\, g_2 = c_{i22}\, Sr_{i22}\, g_2 \qquad (i = E, I, J, K, L)$

$r_{E22} g_2 = 0{,}01 \cdot 0{,}21 \cdot 30482{,}46 = 64{,}0$

$r_{I22} g_2 = 0{,}80 \cdot 0{,}21 \cdot 30482{,}46 = 5121{,}1$

$r_{J22} g_2 = 0{,}10 \cdot 0{,}21 \cdot 30482{,}46 = 640{,}1$

$r_{K22} g_2 = 0{,}03 \cdot 0{,}21 \cdot 30482{,}46 = 192{,}0$

$r_{L22} g_2 = 0{,}06 \cdot 0{,}21 \cdot 30482{,}46 = 384{,}1$

9) $Sr'_{i22}\, g_2 = 0{,}65 \cdot 30482{,}46 = 19813{,}6$

$r'_{i22}\, g_2 = c'_{i22}\, Sr'_{i22}\, g_2 \qquad (i = I, J, K, L)$

$r'_{I22} g_2 = 0{,}38 \cdot 0{,}65 \cdot 30482{,}46 = 7529{,}2$

$r'_{J22} g_2 = 0{,}35 \cdot 0{,}65 \cdot 30482{,}46 = 6934{,}8$

$r'_{K22} g_2 = 0{,}07 \cdot 0{,}65 \cdot 30482{,}46 = 1386{,}9$

$r'_{L22} g_2 = 0{,}20 \cdot 0{,}65 \cdot 30482{,}46 = 3962{,}7$

10) $Sr''_{i22}\, g_2 = 0{,}006 \cdot 30482{,}46 = 182{,}9$

$r''_{i22}\, g_2 = c''_{i22}\, Sr''_{i22}\, g_2 \qquad (i = E, I)$

$r''_{E22} g_2 = 0{,}97 \cdot 0{,}006 \cdot 30482{,}46 = 177{,}4$

$r''_{I22} g_2 = 0{,}03 \cdot 0{,}006 \cdot 30482{,}46 = 5{,}5$

11) $Sr'''_{i22}\, g_2 = 0{,}077 \cdot 30482{,}46 = 2347{,}1$

$r'''_{i22}\, g_2 = c'''_{i22}\, Sr'''_{i22}\, g_2 \qquad (i = E, I, J)$

$r'''_{E22} g_2 = 0{,}002 \cdot 0{,}077 \cdot 30482{,}46 = 4{,}7$

$r'''_{I22} g_2 = 0{,}995 \cdot 0{,}077 \cdot 30482{,}46 = 2335{,}4$

$r'''_{J22} g_2 = 0{,}003 \cdot 0{,}077 \cdot 30482{,}46 = 7{,}0$

12) $Sp_{i2}\ g_2 = x_{17} = 1232{,}7$

$p_{i2}\, g_2 = c_{i2}\, x_{17} \qquad (i = E, I, J)$

$p_{E2}\ g_2 = 0{,}001 \cdot 1232{,}7 = \ 1{,}2$

$p_{I2}\ g_2 = 0{,}995 \cdot 1232{,}7 = 1226{,}6$

$p_{J2}\ g_2 = 0{,}004 \cdot 1232{,}7 = \ 4{,}9$

13) $Sr_{i23}\, g_2 = x_8 + x_9 + x_{10} + x_{11} = 180{,}3 + 168{,}8 + 15{,}4 + 17{,}0 = 381{,}5$

14) $Sr_{i43}\, g_4 = x_4 = 80{,}0$

$r_{i43}\, g_4 = c_{i43}\, x_4 \qquad (i = J, K, L)$

$r_{J43} g_4 = 0{,}50 \cdot\ 80{,}0 = 40{,}0$

$r_{K43} g_4 = 0{,}40 \cdot 80{,}0 = 32{,}0$

$r_{L43}\, g_4 = 0{,}10 \cdot 80{,}0 = 8{,}0$

15) $Sr_{i33}\ g_3 = 0{,}56 \cdot 9614{,}58 = 5384{,}2$

$r_{i33}\ g_3 = c_{i33}\, Sr_{i33}\, g_3 \qquad (i = I, J, K, L)$

$r_{I33}\, g_3 = 0{,}01 \cdot 0{,}56 \cdot 9614{,}58 = \ 53{,}9$

$r_{J33}\, g_3 = 0{,}53 \cdot 0{,}50 \cdot 9614{,}58 = 2853{,}6$

$r_{K33} g_3 = 0{,}14 \cdot 0{,}56 \cdot 9614{,}58 = \ 753{,}8$

$r_{L33}\, g_3 = 0{,}32 \cdot 0{,}56 \cdot 9614{,}58 = 1722{,}9$

16) $Sr'_{i33}\ g_3 = 0{,}05 \cdot 9614{,}58 = 480{,}7$

$r'_{i33}\ g_3 = c'_{i33}\, Sr'_{i33}\, g_3 \qquad (i = I, J)$

$r'_{I33}\, g_3 = 0{,}90 \cdot 0{,}05 \cdot 9614{,}58 = 432{,}6$

$r'_{J33}\, g_3 = 0{,}10 \cdot 0{,}05 \cdot 9614{,}58 = \ 48{,}1$

17) $Sr''_{i33}\ g_3 = 0{,}31 \cdot 9614{,}58 = 2980{,}5$

$r''_{i33}\ g_3 = c''_{i33}\, Sr''_{i33}\, g_3 \qquad (i = J, K, L)$

$r''_{J33}\, g_3 = 019 \cdot 0{,}31 \cdot 9614{,}58 \ = \ 566{,}3$

$r''_{K33}\, g_3 = 0{,}33 \cdot 0{,}31 \cdot 9614{,}58 \ = \ 983{,}6$

$r''_{L33}\, g_3 = 0{,}48 \cdot 0{,}31 \cdot\ 9614{,}58 = 1430{,}6$

18) $Sr'''_{i33}\ g_3 = 0{,}032 \cdot 9614{,}58 = 307{,}7$

$r'''_{i33}\ g_3 = c'''_{i33}\, Sr'''_{i33}\, g_3 \qquad (i = J, K)$

$r'''_{J33}\, g_3 = 0{,}99 \cdot 0{,}032 \cdot 9614{,}58 = 304{,}6$

$r'''_{K33}\, g_3 = 0{,}01 \cdot 0{,}032 \cdot 9614{,}58 = \ \ 3{,}1$

19) $Sp_{i3}\ \ g_3 = x_{13} = 150{,}0$

$p_{i3}\ g_3 = c_{i3}\, x_{13} \qquad (i = I, J, K)$

$p_{I3}\, g_3 = 0{,}002 \cdot 150{,}0 = \ \ 0{,}3$

$p_{J3}\, g_3 = 0{,}99 \cdot 150{,}0 \ = 148{,}5$

$p_{K3}\, g_3 = 0{,}008 \cdot 150{,}0 \ = 1{,}2$

20) $Sr_{i34}\ g_3 = x_1 + x_2 + x_3 = 40{,}3 + 46{,}2 + 25{,}0 = 111{,}5$

21) $Sr_{i44}\ g_4 = 0{,}26 \cdot 743{,}33 = 193{,}3$

$r_{i44}\ g_4 = c_{i44}\, Sr_{i44}\, g_4 \qquad (i = J, K, L)$

$r_{J44}\ g_4 = 0{,}01 \cdot 0{,}26 \cdot 743,\ 33 = \ \ 1{,}9$

$r_{K44}\, g_4 = 0{,}29 \cdot 0{,}26 \cdot 743{,}33 = \ 56{,}1$

$r_{L44}\, g_4 = 0{,}70 \cdot 0{,}26 \cdot 743{,}33 = 135{,}3$

22) $Sr'_{i44}\ g_4 = 0{,}16 \cdot 743{,}33 = 118{,}9$

$r'_{i44}\ g_4 = c''_{i44}\, Sr''_{i44}\, g_4 \qquad (i = J, K, L)$

$r'_{J44}\ g_4 = 0{,}50 \cdot 0{,}16 \cdot 743{,}33 = 59{,}4$

$r'_{K44}\, g_4 = 0{,}40 \cdot 0{,}16 \cdot 743{,}33 = 47{,}6$

$r'_{L44}\, g_4 = 0{,}10 \cdot 0{,}16 \cdot 743{,}33 = 11{,}9$

23) $Sr''_{i44}\ g_4 = 0{,}17 \cdot 743{,}33 = 126{,}4$

$r''_{i44}\ g_4 = c''_{i44}\, Sr''_{i44}\, g_4 \qquad (i = J, K, L)$

$r''_{J44}\ g_4 = 0{,}03 \cdot 0{,}17 \cdot 743{,}33 = \ \ 3{,}8$

$r''_{K44}\, g_4 = 0{,}45 \cdot 0{,}17 \cdot 743{,}33 = 56{,}9$

$r''_{L44}\, g_4 = 0{,}52 \cdot 0{,}17 \cdot 743{,}33 = 65{,}7$

24) $Sr'''_{i44}\ g_4 = 0{,}26 \cdot 743{,}33 = 193{,}3$

$r'''_{i44}\ g_4 = c'''_{i44}\, Sr'''_{i44}\, g_4 \qquad (i = K, L)$

$r'''_{K44}\, g_4 = 0{,}10 \cdot 0{,}26 \cdot 743{,}33 = \ 19{,}3$

$r'''_{L44}\, g_4 = 0{,}90 \cdot 0{,}26 \cdot 743{,}33 = 174{,}0$

25) $Sp_{i4}\ g_4 = x_5 = 31{,}5$

$p_{i4}\ g_4 = c_{i4}\, x_5 \qquad (i = J, K, L)$

$p_{J4}\ g_4 = 0{,}01 \cdot 31{,}5 = \ \ 0{,}3$

$p_{K4}\, g_4 = 0{,}45 \cdot 31{,}5 = 14{,}2$

$p_{L4}\, g_4 = 0{,}54 \cdot 31{,}5 = 17{,}0$

26) $Sp'_{i4}\ g_4 = x_6 = 0$

Observaţie

Deoarece prin rezolvarea modelului matematic s-a obţinut $x_{21} \neq 0$, rezultă că este necesară completarea schemei cu o fază de separare pentru eliminarea cantităţii de produs $p_{0L2} g_2$ din produsul rezultat de la faza 2, care este recirculat la faza 1.

Bibliografie

1. Badea, L. În: Rev. Chim., 19, nr. 11, 1968, p. 664.
2. Badea, L., Vulpe, T., Ivănuş, Gh. şi Calciu, N. În: Rev. Chim., 19, nr. 12, 1968, p. 694.
3. Bellman, R. Dynamic Programming, Princeton University Press, Princeton, New Jersey, 1965.
4. Bellman, R. şi Dreyfus, S. Programarea dinamică aplicată, Ed. tehnică, Bucureşti, 1967.
5. Danzig, G. B. Linear Programming and Extensions., Princeton University Press, Princeton, New Jersey, 1966.
6. Gass, S. I. Linear Programming., Mc. Graw- Hill Book Company, New York, San Francisco, Toronto, London, 1964.
7. Hadely, G. Nonlinear and Dynamic Programming., Addison-Wesley Publishing Company, Inc., Reading, Massachusetts, Palo Alto, London, 1964.
8. Roberts, S. M. Dynamic Programming in Chemical Engineering and Process Control., Academic Press, New York, London. 1964.

Fr. A. Gothard, Carmen Iacob şi Gabriela Brasat

RELAŢII DE ECHILIBRU ÎN SISTEME BIFAZICE FORMATE DIN ACRILONITRIL, ACETAT DE VINIL, APĂ, ACETALDEHIDĂ ŞI ACETONĂ

La recuperarea monomerilor nereacţionaţi din procesul de copolimerizare a acrilonitrilului cu acetat de vinil şi α-metilstiren, rezultă amestecuri formate din acrilonitril (80—95%), acetat de vinil (5—15%) şi apă (1—2%), impurificate cu acetaldehidă (0,1—0,5%), acetonă (0,1—0,5%) şi substanţe cu volatilitate mai mică (nitrili 0,1—0,5%, polimeri etc.).

Îndepărtarea impurităţilor din amestecul de monomeri recuperaţi este necesară pentru reintroducerea monomerilor în circuitul de polimerizare. În cazul în care purificarea se face prin procedee de distilare, în vîrful unei coloane suficient de eficace vor apărea amestecuri mai concentrate în acetat de vinil (40—50% faţă de amestecul de monomeri [1]), din care se separă, după condensare, două faze lichide — o fază apoasă şi una de monomeri —, ambele conţinînd acetaldehidă şi acetonă. În acest amestec de substanţe puternic polare este de aşteptat ca raportul dintre concentraţiile componenţilor majori să influenţeze volatilităţile relative şi coeficienţii de repartiţie ai impurităţilor în sistemele bifazice formate în procesul de purificare.

În vederea elaborării unui proces de purificare cît mai bine fundamentat s-au studiat coeficienţii de repartiţie a acetaldehidei şi acetonei între fazele apoase şi amestecul de monomeri conţinînd 40—50% acetat de vinil, la temperatură ordinară şi volatilitatea relativă a acetaldehidei şi a acetonei în soluţii de acetat de vinil şi acrilonitril. De asemenea, în vederea cunoaşterii pierderilor de monomeri în cazul extracţiei impurităţilor cu apă din amestecuri de acetat de vinil şi acrilonitril, în care acetaldehida şi acetona au fost concentrate prin rectificare, s-a studiat influenţa concentraţiei acetaldehidei şi a acetonei asupra solubilităţii monomerilor în apă, menţinînd concentraţia acetatului de vinil în amestecul de monomeri în intervalul de 40—50%.

În acest studiu au fost folosite mijloacele experimentale şi analitice descrise în două lucrări anterioare [1, 2]. Rezultatele experimentale sînt redate în figurile 1—4.

După cum se vede în figura 1, coeficientul de repartiţie a acetaldehidei între faza de monomeri ce conţine 40—50% acetat de vinil şi faza apoasă creşte cu creşterea concentraţiei acetaldehidei în amestec. Coeficientul de repartiţie a acetonei rămîne practic constant pînă la concentraţia de 5%, peste care creşte semnificativ.

După cum reiese din figura 2, solubilitatea acrilonitrilului şi cea a acetatului de vinil scad încet cu creşterea concentraţiei acetaldehidei şi a acetonei în amestec. Prezenţa acetaldehidei şi a acetonei are aproximativ acelaşi efect asupra solubilităţii acrilonitrilului şi a acetatului de vinil. De asemenea, trebuie menţionat că din rezultatele experimentale nu s-au putut deduce efecte distincte ale acetaldehidei şi ale acetonei asupra solubilităţii monomerilor în faza apoasă şi rezultatele au fost reprezentate în funcţie de suma concentraţiilor acestora.

După cum se constată din figura 3, creşterea concentraţiei acrilonitrilului în amestecul de acetat de vinil şi acrilonitril are drept consecinţă o micşorare substanţială a volatilităţii relative a acetaldehidei chiar în domeniul concentraţiilor mici de acetaldehidă, de sub 0,1%. Peste concentraţia de 70—80%

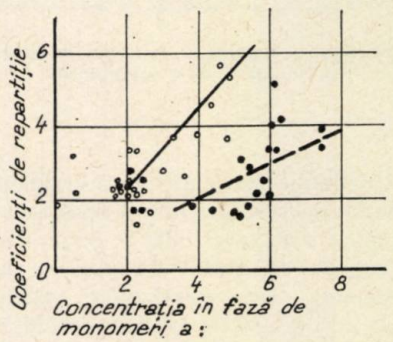


Fig. 1. Coeficienţii de repartiţie a acetaldehidei şi acetonei între faza de acetat de vinil 40—50% şi acrilonitril şi o fază apoasă la 25°C:
● — concentraţia în fază de monomeri a acetaldehidei;
○ — concentraţia în fază de monomeri a acetonei.

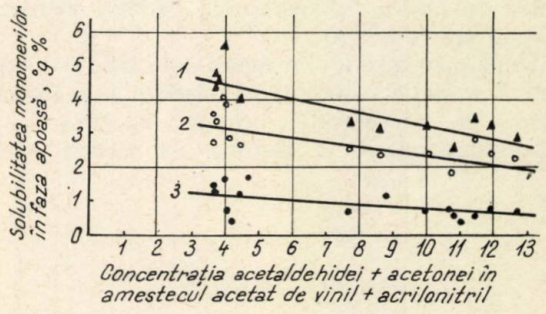


Fig. 2. Solubilitatea acetatului de vinil şi a acrilonitrilului în funcţie de concentraţia acetaldehidei şi a acetonei în faza de monomeri cu 40—50% acetat de vinil la temperatura de 25°C:
1—acetat de vinil+acrilonitril; *2*—acrilonitril; *3*—acetat de vinil.

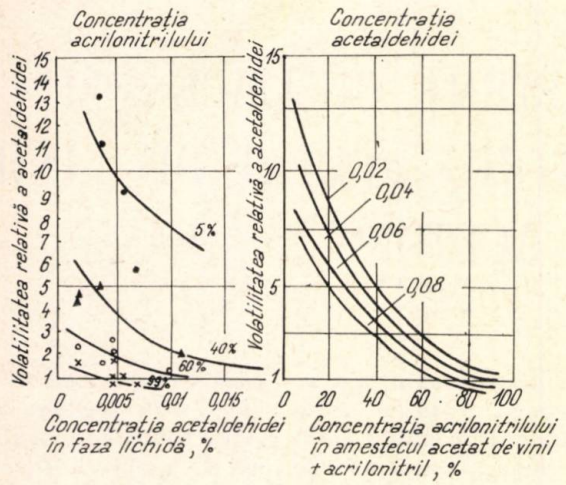


Fig. 3. Volatilitatea relativă a acetaldehidei în amestec cu acetat de vinil și acrilonitril.

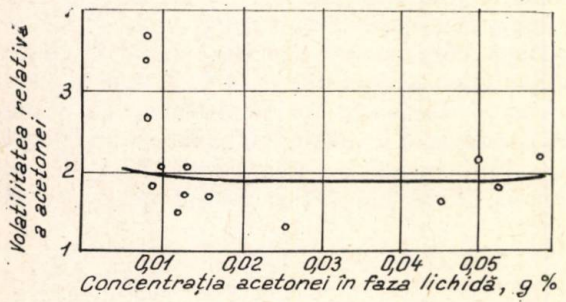


Fig. 4. Volatilitatea relativă a acetonei în amestecuri de acetat de vinil și acrilonitril.

acrilonitril, volatilitatea relativă a acetaldehidei atinge valori subunitare, ceea ce, ținînd seama de tensiunea de vapori mare a acetaldehidei la punctul de fierbere al amestecurilor de acetat de vinil și acrilonitril, denotă existența unor interacțiuni puternice între aldehidă și acrilonitril și explică dificultățile întîmpinate la purificarea acrilonitrilului de urme de acetaldehidă la presiune ordinară.

Într-o coloană de rectificare în care se urmărește separarea acetaldehidei din amestecuri de acrilonitril și acetat de vinil, acrilonitrilul are un efect analog cu efectul solventului în distilări extractive, în cazul acesta nedorit.

După cum rezultă din figura 4, în care este reprezentată variația volatilității relative a acetonei în funcție de concentrația acesteia în faza lichidă, volatilitatea relativă a acetonei nu variază sensibil în domeniul concentrațiilor de 0,01—0,05%. În cazul acetonei nu se constată o influență selectivă a acrilonitrilului sau a acetatului de vinil asupra volatilității.

Din rezultatele experimentale prezentate se desprind unele recomandări în legătură cu separarea acetaldehidei și acetonei prin extracție cu apă, respectiv prin rectificare din amestecul caracterizat în introducere.

Astfel, concentrarea acetaldehidei și a acetonei prin rectificare, în vederea separării prin extracție cu apă, trebuie limitată în intervalul 1—5% (peste care coeficientul de repartiție crește în favoarea fazei de monomeri în cazul acetonei). Se recomandă ca alimentarea coloanei de rectificare ce concentrează impuritățile în vîrf să se facă într-o zonă superioară, îmbogățită în acetat de vinil [2] astfel încît amestecul să fie epuizat de acetaldehidă înaintea zonei în care amestecul se concentrează în acrilonitril peste 60—80%. Pentru îmbunătățirea separării acetaldehidei se poate recurge, de asemenea, la îmbogățirea amestecului inițial în acetat de vinil, care poate fi recuperat din amestecul purificat într-o altă operație de rectificare, realizîndu-se o schemă de purificare inversă distilării extractive (diluarea „solventului" și recuperarea diluantului).

Concluzii

1. Volatilitatea relativă a acetaldehidei scade repede cu creșterea concentrației acrilonitrilului în amestecul acetat de vinil și acrilonitril, devenind subunitară la concentrații de acrilonitril de peste 70%. Compoziția amestecului acetat de vinil și acrilonitril nu influențează practic volatilitatea relativă a acetonei în domeniul concentrațiilor mici.

2. La temperatura de 25°C coeficienții de repartiție a acetaldehidei și acetonei între o fază de acrilonitril și acetat de vinil conținînd 40—50% acetat de vinil și o fază apoasă în echilibru cresc semnificativ peste concentrația de 5% acetonă și la toate concentrațiile de acetaldehidă în intervalul 0—5%.

3. Solubilitatea acetatului de vinil și cea a acrilonitrilului în apă scad puțin cu creșterea concentrației acetaldehidei și a acetonei în amestec atunci cînd amestecul de monomeri conține 40—50% acetat de vinil.

Bibliografie

1. Gothard, Fr., Iacob, C. și Brasat, G. Studiul echilibrului lichid-lichid în sistemul acetat de vinil-acrilonitril-apă. În: Rev. Chim., **20**, nr. 1, 1969, p. 29.
2. Gothard, Fr., Iacob, C. și Brasat, G. Studiul echilibrului lichid-vapori în sistemul acetat de vinil-acrilonitril-apă la presiune normală. În: Rev. Chim., **20**, nr. 5, 1969, p. 307.

R. Belcher*

*APLICAȚIILE UNOR REACȚII ÎN DOUĂ FAZE ÎN CHIMIA ANALITICĂ***

Există cinci tipuri posibile de reacție în două faze și toate își găsesc aplicație în chimia analitică. Două dintre aceste grupe, și anume reacțiile solid-gaz și lichid-gaz au un scop comun, și anume să îndepărteze în mod selectiv un anumit gaz sau anumite gaze dintr-un amestec. În acest scop, s-au utilizat în analiza clasică a gazelor, reactivi, la care se tinde a se renunța, deoarece metoda din urmă a fost înlocuită de metodele de cromatografie de gaze.

Reacțiile de acest tip își găsesc încă o largă aplicație; într-adevăr există astfel posibilitatea de dezvoltare a unor reacții ulterioare. Exemple de aplicare a unor astfel de reacții se găsesc în determinarea carbonului și hidrogenului și în determinarea sulfului în diferite materiale (unde ar putea fi necesară îndepărtarea gazelor care ar deranja determinarea finală). În studiile de poluare a aerului ar putea fi necesară determinarea unui anumit gaz în prezența altor gaze care ar interfera în mod normal; de exemplu, dacă trebuie să se determine ozonul prin oxidarea unei ioduri atunci bioxidul de azot, prezent în mod obișnuit ar trebui să fie îndepărtat.

Prezenta lucrare descrie reacțiile adecvate pentru îndepărtarea selectivă a unora dintre cele mai comune gaze și se propun cîțiva reactivi noi.

Gazele luate în considerație sînt: hidrogenul, oxigenul, vaporii de apă, bioxidul de carbon, oxidul de carbon, oxizii azotului și oxizii sulfului.

Hidrogenul

Deși hidrogenul reacționează în mod rapid cu mulți reactivi la temperaturi înalte, el este remarcabil de nereactiv la temperatura camerei, dacă nu este activat într-un mod oarecare.

Primul reactiv pentru absorbția hidrogenului a fost paladiul (în formă de negru de paladiu) [1]. El a fost, de asemenea, utilizat (ca de altfel și platina) pentru combustie fracționată, dar nu a fost atît de satisfăcător ca oxidul de cupru încălzit, care întotdeauna a rămas reactivul preferat în analiza clasică a gazelor [1]. Oxidul de carbon, hidrogenul și hidrocarburile saturate au fost arse în mod selectiv în această ordine.

Un absorbant lichid utilizat mai de mult cu succes a fost paladiul coloidal—picratul de sodiu [1]; acesta reacționează la temperatura camerei, dar pentru scopuri practice este indicat să fie încălzit la 40—50°C.

Belcher și Spooner [1, 2] au propus și au examinat alți cîțiva absorbanți lichizi. Aceștia constau din diferiți compuși nesaturați sau oxidanți puternici, ambii utilizați împreună cu catalizatori. Acești cercetători au găsit că oxidul de argint încălzit la 100°C este un reactiv rapid și eficient pentru îndepărtarea hidrogenului din amestecuri cu hidrocarburi saturate.

În ultimul timp s-au descris cîteva noi reacții ale hidrogenului molecular, dar posibilitățile lor în domeniul analizei nu au fost examinate. Complexul de iridiu (I) tetracovalent $[IrCl(CO)(Ph_3P)_2]$ dacă este dizolvat în benzen, reacționează cu hidrogenul pentru a forma o dihidrură [3]. S-a relatat [4, 5] și alți complecși carbonilici patratici, care reacționează în mod similar. Osborne [6] și alții arată că $[RhCl(PPh_3)_3]$ este un catalizator de *hidrogenare* mai bun decît complecșii carbonilici patratici, dar nu există informații care să permită susținerea reacției directe cu hidrogenul. Alte cîteva reacții care au loc la temperatura camerei sau la o temperatură relativ joasă (100°C) sînt menționate de Halpern. Catalizatorii care funcționează în apă ca solvenți sînt: Cu^{2+}, Hg_2^{2+}, și Hg^{2+}, [7]. În literatura de specialitate s-au descris diferiți alți reactanți, ca acidul cloroplatinic plus clorură stanoasă [8] într-un solvent organic, dar nu există informații valabile în privința faptului în ce măsură aceștia corespund cerințelor de exactitate pentru scopurile analitice. Un sistem care pare să fie demn de examinat este acela care conține cianură cobaltoasă [9]. Se relatează că astfel de sisteme (care conțin poate $[Co(CN)_5]^{3-}$) absorb hidrogenul în mod complet, în 5 min, chiar la 0°C.

Oxigenul

Reactivul cel mai larg utilizat pentru îndepărtarea oxigenului dintr-un curent de gaze, este cupru încălzit ca plasă sau granule. Recent s-a utilizat titanul metalic la 800—1 000°C [10]; se afirmă că oxigenul rezidual este 1 p.p.m. v/v. La determinarea directă a oxigenului în compuși organici, s-a utilizat carbon încălzit ca reactiv de scindare, astfel încît condițiile să fie exact similare celor din sistemul de reacție principal [11]. Se găsesc, de asemenea, reactivi comerciali; unul dintre aceștia, care lucrează la temperatura camerei, a fost examinat recent de către Voldum—Clausen [12]. Se afirmă, că este constituit din 30% cupru activat de anumiți reactivi nespecificați.

* Department of Chemistry
The University of Birmingham (Anglia)

** Lucrarea prezentată la Conferința Națională de Chimie Analitică, Constanța, Septembrie 1969.

El îndepărtează oxigenul cu atîta eficacitate, încît detectorul de captură de electroni rămîne la un înalt nivel de sensibilitate. Cantităţile reziduale de oxigen erau atît de mici, încît n-au putut fi măsurate.

Recent, s-a acordat o oarecare preferinţă pentru oxidul de mangan (II) [13]. Acest reactiv reacţionează rapid chiar la temperatura camerei, însă manifestă o eficacitate maximă la 90°C. La temperatura camerei probele-martor (transformate în CO_2 şi exprimate în mg) sînt 0,1, şi la 90 şi 150°C ele sînt 0,05, în determinarea directă a oxigenului (ele sînt similare cu cele obţinute cu ajutorul cuprului la 550°C).

Apa

Există nenumăraţi reactivi cunoscuţi, care reacţionează cu apa pentru a da produse măsurabile [14]. Una dintre cele mai recente reacţii descoperite este aceea cu N,N′ — carbonildiimidazol, care produce bioxid de carbon [15, 16]. În stare solidă, reacţia nu a avut succes deoarece imidazolul produs în cursul reacţiei, a format o peliculă protectoare în jurul reactivului. Recent, W a r f [17] a utilizat cu succes o soluţie a compusului în adiponitril. El a fost în măsură să determine în mod foarte exact apa în curenţii de gaze.

Există, în general, două categorii distincte de condiţii în care reacţionează deshidratanţii solizi şi apa: condiţia statică, ca într-un exicator şi cea dinamică, ca într-un curent de gaze. Probabil că nu s-au mai considerat necesare alte reacţii şi de aceea, aceasta a fost sursa multor erori. Cu ajutorul unor higrometre foarte sensibile, ar fi posibil să se facă comparaţii certe între diferiţii deshidratanţi în condiţii variate.

Fără îndoială, cel mai eficient deshidratant este pentoxidul de fosfor. Dezavantajul său principal de a forma o peliculă protectoare de acid metafosforic în jurul reactivului neutilizat a fost acum înlăturat în mare măsură şi sînt disponibile forme comerciale. Nu există nici un motiv să nu fie utilizat ori de cîte ori este importantă o deshidratare puternică. Cu toate acestea, se preferă, în general, percloratul de magneziu, datorită unei mai mari uşurinţi de manipulare şi deoarece este adecvat pentru majoritatea scopurilor.

Atît în sisemul static, cît şi în cel dinamic este posibil să se găsească exemple de utilizare incorectă, iar pentru detalii, se recomandă studierea literaturii aferente [18].

Bioxidul de carbon

Cel mai comun reactiv solid pentru absorbţia bioxidului de carbon este hidroxidul de sodiu, într-o formă sau alta. Forma cea mai mult utilizată este azbestul sodat; acesta se găseşte în comerţ, adesea sub diferite denumiri comerciale şi poate conţine un indicator. Peletele de hidroxid de sodiu pur nu sînt satisfăcătoare, deoarece se pare că conţin atît de multă apă, încît deshidratantul se consumă rapid.

Cel mai interesat reactiv din ultimul timp este hidroxidul de litiu [19]. Din punctul de vedere al raportului de greutate este cel mai eficace absorbant cunoscut (75% din greutatea sa de CO_2). Acest compus s-a utilizat cu succes la determinarea C şi H, dar trebuie amestecat (nu este suficient să fie introdus) cu perclorat de magneziu.

În soluţie, hidroxidul de potasiu a fost reactivul preferat în analiza de gaze clasică. În metodele conductometrice, se preferă, în general, hidroxidul de sodiu, dar în ultimul timp tendinţa s-a deplasat spre utilizarea hidroxidului de bariu [20]. Ar fi interesant de studiat eficacitatea hidroxidului de stronţiu, care formează un carbonat mai insolubil decît acela de bariu. Hidroxidul de stronţiu este mai puţin solubil decît hidroxidul de bariu; din care cauză soluţiile nu pot fi atît de concentrate. Se pare că lipsesc studiile asupra utilizării acestui reactiv.

S-au recomandat, de asemenea, diferiţi solvenţi organici, care permit ca CO_2 să fie determinat prin titrare în mediu neapos şi în legătură cu aceasta a apărut recent o trecere în revistă [21].

Oxidul de carbon

Cea mai bine cunoscută reacţie a oxidului de carbon cu un reactiv solid este aceea cu pentoxid de iod, care a fost studiată şi restudiată de nenumăraţi cercetători, datorită extinsei sale aplicaţii în domenii de analiză foarte diferită. U n t e r z a u c h e r [24] recomandă ca reactivul să fie sub formă de HJ_3O_8, acidul anhidroiodic. Alte preparate reacţionează la temperatura camerei şi se compun din reactiv, silicagel şi acid sulfuric concentrat. Există la dispoziţie şi produse comerciale, avînd probabil la bază aceeaşi formulare; ele sînt, în general, superioare faţă de produsul preparat în laborator. Acestea sînt, de asemenea, foarte scumpe. Atît oxidul roşu de mercur [24], cît şi oxidul galben [23] de mercur, reacţionează cu oxidul de carbon şi sînt preferaţi de unii cercetători deoarece oxidarea este mai selectivă decît aceea cu pentoxidul de iod. Se afirmă că oxidul galben de mercur reacţionează la temperatura camerei [23], dar, în general, se lucrează cu el la temperaturi mai înalte. Oxidul roşu se încălzeşte la diferite temperaturi între 160 şi 200°C.

Există diferite produse comerciale care efectuează oxidarea la CO_2, cel mai bine cunoscut fiind, probabil, hopcalitul. Molibdaţii catalizaţi cu paladiu se utilizează pentru detectarea CO şi se vînd sub diferite forme. Acestea, fără îndoială, lucrează la temperatura camerei. Pentru majoritatea scopurilor este probabil de recomandat produsul comercial de pentoxid de iod care este activ la temperatura camerei.

Reacţiile oxidului de carbon în soluţie aparţin în întregime domeniilor de analiză a gazelor clasice şi sînt prea bine cunoscute ca să fie comentate aici. O reacţie cantitativă, căreia nu i s-a acordat multă atenţie este aceea cu Ag_2O dizolvat în piridină [26]. Precipită argint metalic, care este apoi filtrat. Se determină acesta sau excesul de Ag^+ din filtrat.

Clorul

Una dintre metodele cele mai larg utilizate pentru îndepărtarea clorului dintr-un curent de gaze este argintul metalic încălzit. Această reacţie se discută mai tîrziu, în mod detaliat. Este reactivul cel mai mult utilizat în determinările de C şi H. Un alt reactiv răspîndit îl prezintă un strat de cristale de iodură de

potasiu urmat de cristale de tiosulfat de sodiu. Aceasta este o metodă preferată la determinarea directă a oxigenului.

Bioxidul de mangan absoarbe clorul în mod cantitativ şi poate fi utilizat pentru determinarea acestuia în compuşii organici, în mod simultan cu carbonul şi hidrogenul [27]. Reactivul este aşezat într-un tub de absorbţie intercalat între tuburile de apă şi bioxid de carbon. Nu trebuie să fie prezente: azotul, bromul (care otrăveşte reactivul), iodul şi sulful. Acest reactiv îndepărtează, de asemenea, tetrafluorura de siliciu şi acidul fluorhidric [28, 29], dar posibilităţile de aplicare a acestor reacţii nu au fost încă explorate.

Triclorura de stibiu s-a recomandat ca reactiv selectiv pentru îndepărtarea clorului, dar lipsesc studii în privinţa interferenţelor. Reactivul se transformă, simplu la pentaclorură [30]. Un absorbant oarecum neobişnuit (şi pentru brom) este carbonatul de bariu. Acest reactiv a fost utilizat de B o b r a n s k i [31], într-o metodă prin combustie pentru determinarea clorului şi bromului în compuşii organici. Reactivul este conţinut într-un vas, iar conţinutul se introduce într-un vas de titrare. Halogenurile sînt titrate cu azotat de argint, utilizînd diclorofluoresceină drept indicator. Aceasta este o reacţie ingenioasă, deoarece numai ionii de clor (sau de brom) intră în soluţie şi nu există exces de alţi electroliţi (distrugerea indicatorilor de absorbţie). Oxizii de azot nu sînt absorbiţi la temperatura de reacţie şi oxizii de sulf formează sulfat de bariu insolubil.

Oxizii de azot

Absorbţia selectivă a oxizilor de azot a fost de mare importanţă încă de la dezvoltarea determinărilor de C şi H. Există, de asemenea, multe alte sisteme în care îndepărtarea oxizilor de azot este de importanţă mare, ca, de exemplu, în determinarea ozonului atmosferic. Una dintre metodele mai vechi pentru îndepărtarea oxizilor de azot la determinarea C şi H a lui L e i b i g, a fost cu cupru redus. Într-o vreme, s-a pledat pentru argintul metalic încălzit [32], dar nu a existat niciodată certitudine în ce măsură este eficace. Desigur, la temperaturile la care oxizii de sulf şi halogenii reacţionează nu se poate aştepta să nu se formeze azotat de argint.

Unii analişti de la sfîrşitul secolului trecut au preferat bioxid de plumb încălzit, acesta a fost utilizat de P r e g l în micrometoda sa. Acest reactiv a fost întotdeauna cunoscut pentru comportarea sa capricioasă şi cînd achiziţionările din calitatea specială (şi cea mai sigură) au devenit de neobţinut din cauza celui de-al doilea război mondial, s-au elaborat alţi reactivi.

Pînă atunci, oxizii de azot fuseseră îndepărtaţi prin reacţia din interiorul tubului de combustie. Începînd din anul 1940, s-au elaborat diferiţi absorbanţi exteriori (aşezaţi între tubul de absorbţie pentru apă şi cel pentru bioxid de carbon). D-şoara D o m b r o v s k i [33] este, în general, considerată ca fiind prima cercetătoare care a utilizat un absorbant exterior. Ea a examinat diferiţi azoderivaţi şi în cele din urmă a recomandat aminoazobenzenul umezit cu soluţie saturată de acid boric—bicromat de potasiu.

S-a recomandat, de asemenea, difenilamina dizolvată în acid sulfuric şi absorbită pe silicagel sau hidroxid de aluminiu [34]. E l v i n g şi M c E l r o y au încercat o varietate de metale şi oxizi metalici, ca reactivi posibili, dar nici unul din aceştia nu a fost satisfăcător [34, 35].

B e l c h e r şi I n g r a m [36] au recomandat bioxidul de mangan ca un absorbant exterior pentru oxizii de azot. A fost primul absorbant exterior complet uscat, pentru care s-a pledat. Reactivul nu absoarbe oxidul de azot. Astfel, gazele trec printr-o cameră de amestec pentru a asigura reacţia completă între oxigen şi oxidul de azot înainte de a veni în contact cu bioxidul de mangan. B e l c h e r şi I n g r a m au găsit de asemenea, că se produc unele reacţii cu permanganatul de argint şi ortovanadatul de argint, dar bioxidul de mangan a fost superior şi a devenit reactivul cel mai larg utilizat pentru absorbţia de azot.

Alţi reactivi utilizaţi sînt acidul sulfuric singur [34, 35], acidul sulfuric conţinînd bicromat sau permanganat, acidul sulfanic, fosfatul de trihidroxilamoniu şi sulfamatul de amoniu. Nici unul dintre aceşti reactivi nu are vreun avantaj faţă de bioxidul de mangan, care rezultă a fi fost reactivul cel mai larg utilizat.

Un reactiv foarte util în soluţie este azida de sodiu. Aceasta îndepărtează în mod selectiv bioxidul de azot (şi clorul) şi nu afectează bioxidul de sulf. De aceea, reactivul este utilizat pentru îndepărtarea acestor gaze la determinarea sulfului prin combustie, urmată de titrarea coulometrică [37].

În general, se iau măsuri pentru a se asigura ca oxidul de azot să fie întotdeauna trecut în bioxid de azot, deoarece majoritatea absorbanţilor îl absorb numai pe acesta din urmă. Există foarte puţine informaţii în privinţa faptului dacă vreunul din aceşti absorbanţi reţine oxidul de azot. În măsura în care se ştie, singurul care captează oxidul de azot este acidul cromic/sulfuric pe purtător de Sil — O — Cel [38]. Acesta oxidează oxidul de azot la bioxid de azot. Dacă presiunea din sistem este joasă, reactivul nu reţine bioxidul de azot format şi atunci este necesar să se reducă cu bioxid de mangan.

Oxizii de sulf

Absorbanţii solizi pentru oxizii de sulf au fost binecunoscuţi datorită studiilor extinse, efectuate încă din secolul trecut pentru determinarea carbonului şi hidrogenului. Cromatul de plumb a fost, timp de mulţi ani, reactivul preferat. Cîteodată, bioxidul de plumb a fost utilizat împreună cu cromatul de plumb, dar se cunosc multe cazuri cînd a fost utilizat singur. Argintul metalic a devenit reactivul preferat numai după cel de-al doilea război mondial, deşi utilizarea sa a fost prima dată recomandată încă de la începutul secolului de D e n n s t e d t [39]. Posibilitatea de a determina sulful în mod simultan cu carbonul şi hidrogenul a preocupat pe mulţi cercetători. Halogenii se absorb cantitativ la temperaturi destul de joase (425°C), dar oxizii de sulf necesită o temperatură mult mai înaltă (cel puţin 650°C). S-au utilizat diferite metode (gravimetrice şi titrimetrice) pentru determinarea sulfului (şi a

halogenilor) absorbiți în modul acesta, dar, în general, părerile par să nu favorizeze aceste reacții *ca un mijloc de determinare*, datorită capacității de absorbție scăzută a plasei de argint. În metoda lor de determinare a sulfului în cărbune la scară macro, care mai tîrziu a devenit o metodă de standard britanic Belcher și Spooner [40] au utilizat o temperatură de 800°C. Totuși, trebuie reamintit că s-au produs cantități de oxizi de sulf mult mai mari decît la scară micro și s-a utilizat un curent de gaze de 300 ml/min. Este interesant de notat că în aceste condiții se formează o oarecare cantitate de pirosulfat de argint pe plasă din cauza reacției

$$Ag_2SO_4 + SO_3 \longrightarrow Ag_2S_2O_7.$$

Bioxidul de mangan absoarbe oxizii de sulf, însă mecanismul este incert; unii afirmă că se formează ditionat [41], în timp ce alții [42] consideră că mecanismul este mult mai simplu și că se formează sulfat. Sidgwick [43] consideră că au loc ambele reacții. Acest reactiv este folositor în metoda de determinare a carbonului (sub formă de bioxid de carbon) în metale, datorită capacității sale de a îndepărta în mod selectiv oxizii de sulf.

Absorbanții utilizați în soluție sînt bine cunoscuți și cer puține comentarii. Unul dintre cei mai interesanți este azotatul de argint, utilizat la un moment dat pentru determinarea sulfului în oțeluri, prin combustie. S-ar părea că are loc o reacție de dislocuire, dar mecanismul precis pare a fi incert. Probabil că nimeni nu se mai preocupă de acesta, deoarece acest absorbant a fost înlocuit de mult prin apa oxigenată cînd se preferă un final alcalimetric [44]. Desigur, întotdeauna apare un precipitat alb care s-ar fi putut datora formării sulfitului de argint. Cîteodată este necesar să se facă distincție între bioxidul și trioxidul de sulf. În procesele de combustie, temperatura este, în general, potrivită astfel încît, trioxidul de sulf să fie neglijabil, sau, în mod alternativ, ca oxizii de sulf totali să fie convertiți la acid sulfuric. Pentru absorbția bioxidului de sulf dintr-un curent de gaze, fără îndoială, este inegalabil, reactivul clorură mercurică [45]. Datorită formării unui complex de sulfito-mercuriat, se elimină oxidarea atmosferică.

Această reacție citată de Feigl [46] ca un exemplu de mascare a rămas neexploatată timp de mai mult de o generație.

Determinarea trioxidului de sulf nu este ușoară. O metodă ingenioasă pentru rezolvarea acestei probleme, a fost descoperită de Bond, Mullin și Pinchin [47, 48]. Ei au trecut trioxidul de sulf printr-un tub umplut cu acid oxalic cristalin; se formează oxid și bioxid de carbon. Această reacție are loc la temperatura camerei și nu apare o ceață de trioxid de sulf la capătul de ieșire al tubului.

$$\begin{matrix} COOH \\ | \\ COOH \end{matrix} + SO_3 \rightarrow H_2SO_4 + CO_2 + CO.$$

Bioxidul de sulf este fără efect. Trioxidul de sulf se determină indirect, prin măsurarea concentrației de bioxid de carbon. Probabil, că oxidul de carbon ar putea fi ușor oxidat la bioxid și, astfel, sensibilitatea ar putea fi dublată.

Concluzii

Exemplele care s-au citat reprezintă numai cîteva dintre multiplele reacții solid—gaz, lichid—gaz, care sînt sau pot fi adecvate pentru scopuri analitice. Se poate vedea din referințele recente care au fost citate, că astfel de reacții își găsesc încă aplicații și că există o necesitate pentru elaborarea pe viitor a altor reacții de acest tip. Prezenta este o parte dintr-o lucrare extinsă, întreprinsă de autor și care este încă departe de a fi completă.

Trebuie examinați alți reactivi și alte sisteme de gaze.

Bibliografie

1. R. Belcher, and Spooner, C. E. Fuel in Science and Practice, 1939, **18**, 164.
2. Idem, ibid 1940, **19**, 93.
3. L. Vaska and J. W. DiLuzio, J. Am. Chem. Soc. 1962, **84**. 679.
4. L. Vaska and R. E. Rhodes, ibid, 1965, **87**, 4970.
5. L. Vaska, Inorg. Nuclear Chem. Letters, 1965, **1**, 89.
6. J. A. Osborn, F. H. Jardine, J. F. Young and G. Wilkinson, J. C. S., 1966, 1711.
7. J. Halpern, "Adv. in Catalysis", 1959, **11**, 301.
8. R. D. Cramer, E. L. Jenner, R. V. Lindsey Jr., and B. G. Stolberg, I.A.C.S. 1963, **85**, 1691.
9. M. G. Burnett, P. J. Connolly and C. Kemball J.C.S. 1967, 800.
10. R. Berry, in "Gas Chromatography 1962" Ed. M. Van Swaay, Butterworth and Co. London, 1962.
11. M. O. Korshun and N. E. Gel'man, Zavodskaya Lab. 1946, **12**, 500.
12. K. Voldum-Clausen, Analyst, 1969, **94**, 500.
13. D. H. Davies, Ph. D. Thesis, Birmingham University, 1964.
14. J. Mitchell, Jr. and D. M. Smith "Aquametry" Interscience Publishers, 1948, p. 11.
15. H. A. Staab, Angew, Chem. 1956, **68**, 754.
16. H. Malissa and E. Pell "Microchemical Techniques" N. D. Chevonis Ed., Interscience. New York, 1961, p. 378.
17. J. C. Warf, Anal. Chem. 1968, **40**, 1370.
18. R. Belcher and A. J. Nutten "Quantitative Inorganic Analysis" Butterworths Scientific Publications, 1960.
19. W. Schoniger, Private Communication
20. G. Ingram, Ph. D. Thesis, University of Birmingham, 1967.
21. D. H. Davies, Talanta, 1969, **16**, 757.
22. J. Unterzaucher, Analyst, 1952, **77**, 584.
23. I. W. Fay and A. F. Seeker, J. Am. Chem. Soc. 1903, **25**, 641.
24. L. Moser and O. Schmid, Z. anal. Chem., 1914, **53**, 217.
25. R. Renaud, R. Thomas and R. Gibert, Chem. Abstr. 1948, 2890.
26. W. Manchot and O. Scherer, Ber., 1927, **60**, 326.
27. G. Ingram Mikrochim. Acta 1953, 71.
28. idem. Analyst, 1961, **86**, 539.
29. W. Padowetz, Microchem. J. 1969, **14**, 110.
30. Communicated by Mr. F. Killer, from a source so far untraced.
31. B. Bobranski, Z. anal. Chem. 1931, **84**, 225.
32. E. Epstein and R. Doht, ibid, 1907, **46**, 771.
33. A. Dombrowski, Mikrochemie, 1940, 28, 136.
34. A. M. G. MacDonald, Industri. Chem. 1959, **35**, 193.
35. See G. Ingram in "Treatise on Analytical Chemistry" 1965 Part II Section B-I Vol. 11, p. 338, Ed. by I. M. Kolthoff and P. J. Elving, who tabulates all the various reagents which were known up to 1965.
36. R. Belcher and G. Ingram, Analyt. Chim. Acta, 1950, **4**, 118, 401.
37. E. Bremaris, J. R. Deering, C. F. Meade and D. A. Keyworth, Materials Research and Standards.
38. W. J. Kirsten, Mikrochim. Acta 1964, 487; c.f. R. Belcher, "Submicro Methods of Organic Analysis" Elsevier Publishing Co., 1966, p. 41.
39. M. Dennstedt, Ber, 1905, 35, 2057.
40. R. Belcher and C. E. Spooner, Fuel in Science and Practice, 1941, **20**, 130.
41. "Sampling and Analysis of Plain Carbon and Alloy Steels" Chemists of the U.S. Steel Corporation, 1935 (Rheinhold Publishing Corporation); c.f. R. Belcher, J. Soc. Chem. Ind. 1945, **64**, 111.
42. W. Westwood and A. Mayer „Chemical Analysis of Cast Irons and Foundry Materials" Allen and Unwin Ltd., London, 1951, p. 103.
43. N. V. Sidgwick. "The Chemical Elements and Thier Compounds" Clarendon Press, Oxford. 1950 p. 1 272.
44. R. Belcher and R. Postlethwaite, Analyst, 1943, **68**, 305.
45. P. W. West and G. C. Goepe, Anal. Chem. 1956, **28**, 1816.
46. F. Feigl "Chemistry of Specific, Selective and Sensitive Reactions", Academic Press Inc. 1949 P. 75.
47. R. L. Bond, W. J. Mullin and F. J. Pinchin, Chim. and Ind. 1963, 1902.
48. R. Bent, W. R. Ladner and W. J. Mullin, Chem. and Ind. 1967, 461.

V. Ilie, Maria Oprea şi G. Baiulescu

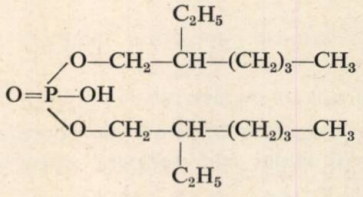
UTILIZAREA UNUI SCHIMBĂTOR DE IONI LICHID CA FAZĂ STAŢIONARĂ ÎN CROMATOGRAFIA DE GAZE

Cromatografia gaz-lichid a căpătat o mare extindere datorită aplicabilităţii ei pentru rezolvarea unei mari varietăţi de probleme analitice.

La importantele calităţi de simplitate, rapiditate, exactitate şi eficacitate de separare se adaugă şi avantajul posibilităţii utilizării unei game foarte largi de faze staţionare cu mare selectivitate.

Determinarea unor mărimi de reţinere, ca şi utilizarea unor derivaţi organici ai acidului fosforic, ca: tricrezilfosfat, trifenilfosfat, tritolilfosfat, sînt cunoscute în cromatografia de gaze [1—5]. Astfel de faze staţionare s-au dovedit utile pentru separări de alcooli, hidrocarburi aromatice, derivaţi cloruraţi ai hidrocarburilor.

O fază staţionară de uz general este di-2-etilhexilsebacatul [6]. Existenţa în molecula acidului di-2-etilhexilfosforic (I) atît a radicalului di-2-etilhexil, cît şi a celui fosforic a determinat studierea comportării acestui compus cu fază staţionară în cromatografia de gaze:



(I)

Se menţionează că datele publicate în prezenta lucrare nu epuizează posibilităţile de aplicare a acestui compus ca fază staţionară în practica cromatografiei de gaze, utilizarea ei fiind desigur de ordin mult mai general.

Partea experimentală

S-a lucrat cu un cromatograf Carlo-Erba model B cu termistoare (8000 Ω). Înregistrarea vîrfurilor de eluţie cromatografice s-a efectuat cu un înregistrator Speedomax G, 0—1 mV (Leeds Northrup Co. U.S.A.).

Coloanele cromatografice au fost confecţionate din oţel inoxidabil, avînd un diametru interior de 6 mm.

Gazul purtător a fost hidrogenul. Debitul hidrogenului s-a măsurat cu un debitmetru cu bulă de săpun.

Din termograma acidului di-2-etilhexilfosforic efectuată cu o termobalanţă Stanton (fig. 1) se poate observa că pierderi de fază staţionară se produc la temperaturi de peste 150°C.

În determinările efectuate nu s-a depăşit temperatura de 120°C.

Reactivi

Acidul di-2-etilhexilfosforic a fost furnizat de către firma Fluka A.G. Buchs.

Faza staţionară s-a cîntărit într-un balon cotat de 25 ml la balanţa analitică, apoi a fost reluată cantitativ cu eter etilic cromatografic pur şi depusă pe suport chromosorb W silanizat 0,18—0,25 mm (Carlo-Erba).

Evaporarea eterului etilic s-a efectuat prin agitarea continuă a amestecului la temperatura camerei.

Coloanele cromatografice au fost umplute prin tasare.

Stabilitatea lor în timp s-a dovedit a fi foarte bună; o serie de determinări reluate după şase luni cu aceeaşi coloană au fost reproductibile.

Substanţele utilizate ca etaloane, cu excepţia cîtorva derivaţi cloruraţi de la etan, au fost de puritate cromatografică.

Cantitatea de probă introdusă a fost în toate cazurile aceeaşi, şi anume 10 μl.

Prezentarea rezultatelor

Calcularea volumelor de reţinere specifice şi a constantelor de repartiţie cromatografice s-a efectuat ţinînd seama de indicaţiile date în [6].

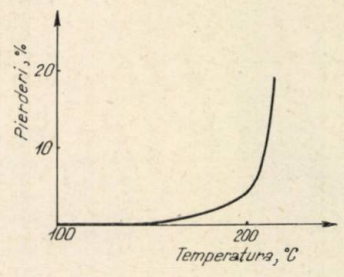


Fig. 1. Termograma acidului di-2-etilhexilfosforic.

Tabela 1

VOLUMELE DE REȚINERE SPECIFICE CORECTATE V_g^c ȘI CONSTANTELE DE REPARTIȚIE CROMATOGRAFICE-k ALE UNOR COMPUȘI PE ACIDUL DI-2-ETILHEXILFOSFORIC

Component	t = 70°C		t = 90°C		t = 110°C	
	V_g^c (ml/g)	K	V_g^c (ml/g)	K	V_g^c (ml/g)	K
n-Pentan	41,1	48,4	26,3	31,3	16,1	20,6
n-Hexan	110,4	130,0	60,0	73,7	36,3	46,4
n-Heptan	290,2	341,9	161,6	198,4	82,0	104,7
n-Octan	720,1	848,3	359,2	441,1	184,0	235,0
Benzen	325,0	382,9	163,2	200,4	88,1	112,5
Ciclohexan	223,1	262,8	118,1	145,0	65,2	83,3
Propanonă	66,6	78,4	38,0	45,4	22,3	28,5
Butanonă	188,3	221,8	99,1	121,7	56,2	71,8
Alcool metilic	119,3	140,5	54,2	66,5	28,3	36,1
Alcool etilic	243,6	286,9	105,3	129,3	55,7	71,1
Alcool *n*-propilic	692,3	815,5	271,1	332,9	131,3	167,7
Alcool *n*-butilic	1951,8	2 299,2	658,1	808,1	312,2	398,7
Alcool *i*-propilic	372,2	438,5	159,2	195,5	73,3	93,6
Alcool *i*-butilic	1183,3	1 393,9	454,3	557,9	219,3	280,0
Alcool sec-butilic	893,3	1 052,3	332,3	408,1	165,3	211,1
Alcool *terț*-butilic	473,3	557,5	181,3	222,6	96,4	113,1
Cloretilenă	17,4	20,4	12,6	15,5	9,2	11,7
Clorură de etil	32,6	38,4	18,9	23,2	15,4	19,7
1,1-Dicloretilenă	65,6	77,3	38,8	47,6	25,4	32,4
Clorură de metilen	95,2	112,1	52,8	64,8	31,5	40,2
Triclormetan	244,4	287,9	126,4	155,2	72,1	92,1
Tetraclormetan	247,6	291,7	131,1	161,0	76,3	97,4
1,2-Dicloretan	328,1	386,7	171,1	210,1	89,8	114,7
Tricloretilenă	403,7	475,5	207,5	254,8	111,4	142,2
Tetracloretilenă	938,4	1 105,4	474,2	582,3	256,6	327,7
1,1,2-Tricloretan	1080,2	1 272,6	522,5	641,6	273,6	335,7
1,1,2,2-Tetracloretan	—	—	1 969,6	2 418,7	905,9 (t = 120°C)	1 156,8
Etilenclorhidrină	—	—	807,4	991,5	381,0 (t = 120°C)	486,5

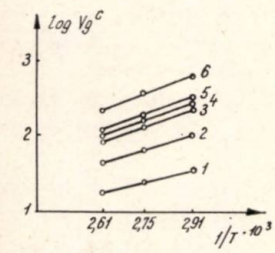


Fig. 2:
1 — *n*-pentan; *2* — *n*-hexan; *3* — ciclohexan; *4* — *n*-heptan; *5* — benzen; *6* — *n*-octan.

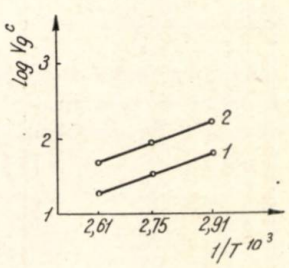


Fig. 3:
1 — propanonă; *2* — butanonă.

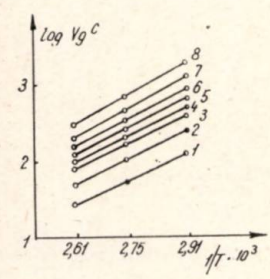


Fig. 4:
1 — alcool metilic; *2* — alcool etilic; *3* — alcool *i*-propilic; *4* — alcool *terț*.-butilic; *5* — alcool *n*-propilic; *6* — alcool *sec*.-butilic; *7* — alcool *i*-butilic; *8* — alcool *n*-butilic.

În tabela 1 sînt prezentate aceste mărimi pentru o serie de hidrocarburi, alcooli, cetone și derivați cloruraţi.

Fiecare valoare reprezintă media a trei determinări.

Erorile nu au depășit 4%.

Pantele dreptelor obținute din reprezentarea logaritmilor volumelor de reținere specifice corectate față de $\frac{1}{T} \cdot 10^3$ (T = temperatura absolută) au fost calculate folosind metoda celor mai mici pătrate (fig. 2—4).

Diferențele în pantele dreptelor nu sînt însemnate, cele mai mari valori obținîndu-se pentru alcooli, ținînd seama de posibilitatea interacțiunii acestora cu faza staționară, cu formarea legăturilor de hidrogen. Deosebirile între valorile entalpiilor ΔH ale alcoolilor și cetonelor cu același număr de atomi de carbon sînt de așteptat (tăria legăturilor de hidrogen este mai mare în cazul alcoolilor în comparație cu cetonele corespunzătoare).

Alcool *i*-propilic $\Delta H = -10{,}78$ cal/mol.
Propanonă $\Delta H = -7{,}40$ cal/mol
Alcool *sec*-butilic $\Delta H = -11{,}24$ cal/mol.
Butanonă $\Delta H = -7{,}95$ cal/mol.

Timpii de reținere foarte apropiați obținuți pentru cloroform (p.f. = 61,2°C) și tetraclorură de carbon (p.f. = 76,8°C) nu surprind avînd în vedere structura acestor compuși și de aici posibilitatea unei interac-

Tabela 2

VERIFICAREA REPRODUCTIBILITĂȚII METODEI ÎN CAZUL ANALIZEI ALCOOLILOR $C_1 - C_4$ (g%)

Proba nr.	Alcool metilic	Alcool etilic	Alcool *n*-propilic	Alcool *n*-butilic	Alcool *i*-propilic	Alcool *i*-butilic	Alcool *sec.*-butilic	Alcool *terț*-butilic
1	2,5 2,4	9,0 9,2	12,2 12,1	38,4 39,0	8,4 8,0	9,8 9,6	8,4 8,0	11,3 11,7
2	5,2 5,4	6,0 6,2	26,8 26,5	20,6 21,0	16,2 16,0	8,6 8,5	6,3 6,2	9,3 9,2
3	10,6 10,3	26,3 26,0	20,6 20,2	8,4 8,7	15,4 15,6	6,3 6,5	4,8 5,0	7,6 7,7
4	8,6 9,0	14,8 14,6	15,6 15,8	10,8 11,0	20,9 21,3	16,4 16,0	6,8 6,8	6,1 5,9
5	8,0 8,3	6,3 6,6	12,8 13,0	18,6 18,0	8,6 8,8	16,4 16,9	20,9 20,6	19,4 19,1

țiuni diferite cu faza staționară care compensează diferențele în punctele de fierbere.

Se consideră că ar fi interesant de studiat drept faze staționare în cromatografia de gaze diferiți compuși obținuți prin înlocuirea hidrogenului oxidrilic din molecula acidului di-2-etilhexilfosforic cu diferiți ioni metalici nesaturați coordinativ. Este de așteptat ca astfel de faze staționare să posede proprietăți selective față de anumiți liganzi cu anumite grupări funcționale, cromatografia de gaze permițînd și calcularea constantelor de stabilitate a complecșilor ce s-ar putea forma [7—9].

Un astfel de studiu urmează să fie efectuat în continuare.

Aplicații analitice

Presiunea de vapori redusă a acidului di-2-etilhexilfosforic chiar la temperaturi ridicate dă posibilitatea utilizării sale pentru separări de compuși cu puncte de fierbere pînă în 200°C.

Pe de altă parte, existența grupelor —OH simultan cu restul alchilic în molecula sa o situează în rîndul fazelor staționare moderat polare aptă să realizeze o bună separare în diferite analize bazate pe cromatografia gaz-lichid.

Folosit ca fază staționară în cromatografia de gaze, acidul di-2-etilhexilfosforic permite separarea benzenului (p.f. = 80,1°C) de ciclohexan (p.f. = = 80,8°C) (fig. 5), a alcoolilor C_1—C_4, (fig. 6), a unor hidrocarburi și derivați cloruraţi de la metan și etan (fig. 7).

Reproductibilitatea metodei în cazul separării alcoolilor C_1—C_4 rezultă din tabela 2 care reprezintă cîte două determinări paralele pe cinci probe de amestec de alcooli. Amestecul sintetic a fost obținut prin cîntărire. Răspunsul detectorului a fost corect, erorile nedepășind 5% (fig. 6).

Datele obținute recomandă această fază staționară drept utilă în cazul separării alcoolilor C_1—C_4.

Se menționează că utilizarea fazelor staționare uzuale, ca: polietilenglicolul 400, 1 500, glicerolul, diglicerolul, tricrezilfosfatul [10—11], nu duce la

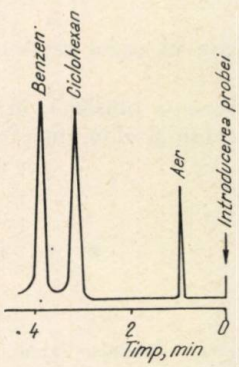


Fig. 5. Separarea benzenului de ciclohexan.

Fază staționară: acid di-2-etilhexilfosforic 15%. Suport: chromosorb W silanizat 0,18—0,25 mm.
Coloană: oțel inoxidabil, diametrul interior 6 mm, lungimea 3 m.
Gaz purtător: H_2; debitul 100 cm³/min.
Temperatura coloanei: P 110°C.
Temperatura la vaporizare: 150°C.

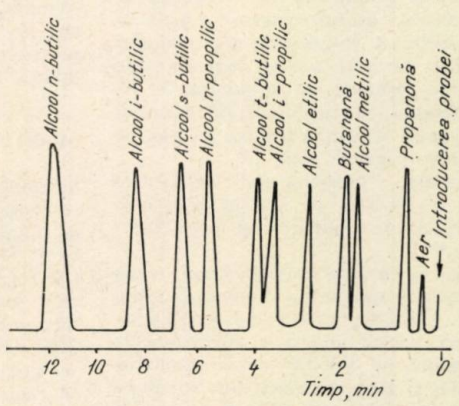


Fig. 6. Separarea alcoolilor $C_1 - C_4$ și a cetonelor $C_3 - C_4$.

Fază staționară: acid di-2-etilhexilfosforic.
Suport: chromosorb W silanizat 0,18—0,25 mm.
Coloană: oțel inoxidabil, diametrul interior 6 mm, lungimea 3 m.
Gaz purtător: H_2; debitul 97 cm³/min.
Temperatura coloanei: 110°C.
Temperatura de vaporizare: 150°C.

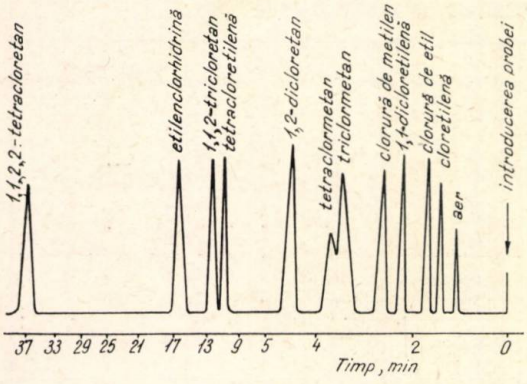


Fig. 7. Separarea unor derivaţi cloruraţi ai metanului şi etanului.

Fază staţionară: acid di-2-etilhexilfosforic 15%.
Suport: chromosorb W silanizat 0,18–0,25 mm.
Coloană: oţel inoxidabil, diametrul interior 6 mm, lungimea 3 m.
Gaz purtător: H_2.
Debitul: 100 cm^3/min.
Temperatura coloanei: 110°C.
Temperatura la vaporizare: 150°C.

rezultate superioare în cazul separării acestor compuşi.

O rezolvare bună se obţine şi în cazul derivaţilor cloruraţi de la metan şi etan (fig. 7).

Lipsa etaloanelor nu a permis obţinerea unor date cu privire la toţi aceşti derivaţi.

Metoda s-a aplicat la analiza clorurii de viniliden şi la determinarea purităţii tricloretanului şi tretracloretilenei.

Concluzii

Rezultatele obţinute arată că acidul di-2-etilhexilfosforic este o fază staţionară utilă în cromatografia gaz-lichid, cu posibilităţi de aplicare pentru un mare număr de analize organice cromatografice.

Bibliografie

1. Littlewood, A. B., Phillips, C. S. G. şi Price, D. T. In: J. Chem. Soc., 1955, p. 1 480.
2. Brooks, V. T. şi Collius, G. A. În: Chem. Ind. m **8**, 1956, p. 921.
3. Philip, W. W., Budhav, S., Bharat, R. S., Mallik, K. L. şi Gen. Gupta, J. G. În: J. Chromatogr. **6**, 1961, p. 227.
4. Farrugia, V. J. şi Jarreau, C. L. În: Anal. Chem., **34**, 1962, p. 272.
5. Rotzsche, H. În: Z. Anal. Chem., **175**, 1960, p. 338.
6. Nogare, S. D. şi Juvet, R. S. În: Gas Liquid Chromatography, **77**, 1962.
7. Helfferich, F. În: J. Phys. Chem., **69**, 1965, p. 1 178.
8. Ilie, V. În: Rev. Chim., **20**, 1969, p. 43.
9. Purnell, J. H. În: Gas. Chromatography, **3**, 1966, Ed. de Littlewood A.B.
10. Tenney, H. M. În: Anal. Chem., **30**, nr. 2, 1958.
11. Kelker, H. În: Angew. Chem. **71**, 1959, p. 218.

★ ★ ★ ★ SCURTE COMUNICĂRI

Emilia Vărzaru: **Dozarea oxigenului activ în spineli de aluminiu**

Pentru determinarea puterii oxidante (oxigen activ) [1] în compuşii oxidici de tipul $Me_xMn_{2-x}O_4$ (Me=Cu, Ni, Cd, Zn) şi în ferite de tipul $(MnO)_x\ (MnO)_y\ Fe_2O_3$, cu x şi y mai mici decît 1, se folosesc două metode:

1. Pentru primul tip de materiale se aplică metoda dozării oxigenului activ în soluţie sulfurică, în prezenţa unei cantităţi cunoscute de acid oxalic, prin titrarea soluţiei cu permanganat de potasiu 0,1 N. Din diferenţa numărului de ml calculaţi teoretic şi cei folosiţi la titrarea soluţiei, se determină oxigenul activ [2].

2. Dozarea oxigenului activ din feritele de Mn se bazează pe reacţia de oxidoreducere dintre ionul Fe^{2+} şi ionul Mn^{3+} sau Mn^{4+} [1].

Lucrarea de faţă va arăta dozarea oxigenului activ în spinelii de aluminiu de tipul $MgAl_2-_xMn_xO_4$ (x=0,2; 0,4; 0,6; 0,8; 1). Deoarece aceste materiale sinterizate la temperatura de 1 300°C devin insolubile în H_2SO_4 şi HCl, aducerea lor în soluţie s-a făcut cu H_3PO_4 sol. 89%. S-a lucrat în atmosferă controlată de CO_2, dizolvarea avînd loc în prezenţa unei soluţii de $FeSO_4 \cdot (NH_4)_2SO_4 \cdot 6H_2O$ (sare Mohr) 0,1 N. Soluţia obţinută este titrată cu $KMnO_4$ 0,1 N.

Reacţia care are loc este următoarea:

$$2KMnO_4 + 10FeSO_4 \cdot (NH_4)_2SO_4 + 8H_2SO_4 = K_2SO_4 + 2MnSO_4 + 5Fe_2(SO_4)_3 + 10(NH_4)_2 + 8H_2O$$

Deoarece acidul fosforic atacă sticla, nu se pot face mai mult de 2—3 determinări în acelaşi vas [3].

Reactivi

Sol. H_3PO_4 89%.

Sol. sare Mohr 0,1 N (19,6078 g substanţă dizolvată în apa la care s-au adăugat 25 ml H_2SO_4 concentrat; se completează cu apă la 500 ml în balon cotat. Factorul se determină după metode cunoscute.

Soluţie $KMnO_4$ 0,1 N.

Modul de lucru

Se cîntăresc 0,1—0,15 g substanţă, la care se adaugă (cu biureta) un volum anumit de soluţie sare Mohr 0,1 N şi 10 ml H_3PO_4 89%. După ce se face legătura cu sursa de CO_2, acest gaz se trece un anumit timp prin instalaţie, apoi se încălzeşte totul într-un bloc de aluminiu la temperatura de 220—270°C. Cînd dizolvarea s-a terminat, se scoate vasul din blocul de aluminiu, se răceşte tot în atmosferă de CO_2, se trece cantitativ conţinutul într-un flacon de titrare şi se titrează cu $KMnO_4$ 0,1 N pînă la virarea culorii.

Calcul:

1 ml $KMnO_4$ 0,1 N corespunde la 0,8 mg O_2:

$$\%\,O_2 = \frac{(a-b)\cdot 0{,}8}{m}\cdot 100,$$

în care:

a reprezintă ml sol. sare Mohr 0,1 N (înmulţiţi cu factorul soluţiei);

b — ml sol. $KMnO_4$ 0,1N (înmulţiţi cu factorul soluţiei);

m — mg substanţă luată în analiză.

Concluzii

Metoda analitică expusă în această lucrare a fost aplicată pe spinelii de aluminiu preparaţi şi sinterizaţi în institutul nostru.

Valoarea oxigenului activ depinde de modul în care s-a făcut sinterizarea (temperatură, timp de lucru, mod de răcire, atmosfera în care s-a lucrat). Datele analitice obţinute au fost confirmate de studiile de structură. Determinările s-au făcut pe probe tratate în moduri diferite, ţinîndu-se seama de factorii arătaţi; astfel s-a putut găsi tratamentul corespunzător. Justeţea rezultatelor analitice obţinute se referă la concordanţa dintre acestea şi studiile de raze X.

1. Vărzaru, E. şi Cormoş, A. În: Rev. Chim., **18**, nr. 10, 1967, p. 623.
2. Liteanu, C. Chimie analitică cantitativă. Volumetria. Ed. 2. Editura tehnică, Bucureşti, 1959, p. 310.
3. Kleinert, P. şi Funke, A. În: Z. Chem., 5, 1962, p. 155.

△ △ △

D. Stejaru, R. Popescu și N. Moșescu

ANALIZA ULEIURILOR MINERALE PRIN CROMATOGRAFIA DE ELUȚIE SOLID-LICHID

Compoziția diverselor produse petroliere a putut fi cunoscută în mare parte, cu ajutorul metodelor cromatografice. Cromatografia de adsorbție prin eluție a permis separarea și determinarea claselor individuale de hidrocarburi conținute, în special, în fracțiunile grele de petrol.

În literatura de specialitate sînt prezentate diferite procedee de separare, folosind ca adsorbanți bioxidul de siliciu și oxizii de aluminiu [1—7].

Cele mai multe metode se bazează pe separări combinate; în prima fază are loc o eluție pe silicagel, care permite separarea pe clase mari de hidrocarburi (alcani, aromatice, heterocompuși cu azot și oxigen), urmată în partea a doua de o recromatografiere a hidrocarburilor aromatice pe oxid de aluminiu, în vederea separării și determinării concentrației acestor hidrocarburi în funcție de numărul nucleelor (ciclurilor) din moleculă [1,2].

Unii cercetători au folosit numai oxidul de aluminiu ca adsorbant pentru separarea integrală a claselor individuale de compuși conținute în fracțiunile grele de petrol [3].

Eluanții folosiți în separări diferă de la o metodă la alta. În general au fost folosiți: pentanul, benzenul, eterul etilic, tetraclorura de carbon, acetona, izooctenele, alcoolii [1—7].

În ceea ce privește caracterizarea fracțiunilor obținute, aceasta s-a făcut în mod curent cu ajutorul indicilor de refracție, densității, greutății moleculare [7], cît și prin metode spectrale: absorbție în UV, spectrometrie de masă, rezonanță magnetică nucleară [3—6].

În această lucrare se prezintă rezultatele studiilor făcute în vederea determinării claselor individuale de hidrocarburi din uleiuri minerale, folosind cromatografia de eluție ca metodă de separare și Al_2O_3 ca adsorbant.

Rezultate experimentale

Scopul lucrării a fost găsirea unui adsorbant care să permită obținerea unei separări cît mai nete între hidrocarburile cu număr diferit de nuclee aromatice în moleculă, în vederea unei cît mai exacte determinări a compoziției chimice a uleiurilor cercetate și a scurtării timpului de analiză.

Eluanții au fost aleși în așa fel, încît să se obțină o eliberare cît mai rapidă și completă a componenților din coloana cromatografică.

Studiile au fost făcute pe trei tipuri de adsorbanți pentru cromatografie, și anume:

— oxid de aluminiu neutru;
— oxid de aluminiu acid;
— oxid de aluminiu bazic.

Toți adsorbanții folosiți au activitatea I, stabilită după metoda Brockmann, și au fost produși de firma E. Merck — Darmstadt.

Ca eluanți au fost folosiți: eterul de petrol (un amestec în cantități egale de *n*-pentan și *i*-pentan), benzenul p.a. și alcoolul etilic, de asemenea, p.a. În tabela 1 se prezintă compoziția eluanților în ordinea în care au fost introduși în coloană și tipul de hidrocarburi eluate.

În coloana cromatografică (fig. 1) s-au introdus și tasat 200 g oxid de aluminiu activat timp de șase ore la 400°C. În continuare s-au introdus 15 g ulei diluat cu 50 ml eter de petrol. Cînd toată proba a pătruns în masa de adsorbant, eluția a fost începută cu eter de petrol (eluantul 1) și s-a colectat la baza coloanei eluatul, pînă în momentul în care s-a obținut indicele de refracție al eterului de petrol. Eluția a fost continuată cu eluanții și în ordinea indicată în tabela 1.

Au fost colectate separat fracțiunile corespunzătoare fiecărui eluant. Eluția fiecărei fracțiuni s-a considerat terminată la apariția din coloană a eluantului pur. Determinarea cantitativă a fiecărei fracțiuni s-a făcut după îndepărtarea completă a eluanților, prin cîntărirea și măsurarea indicelui de refracție cu ajutorul unui refractometru Abbe, cu o eroare de $\pm 0{,}0002$.

Metoda permite determinarea cu precizie a șase tipuri de hidrocarburi prezente în fracțiunile de petrol studiate: hidrocarburi saturate, hidrocarburi aromatice monociclice, biciclice, triciclice, tetraciclice și rășini. Cromatogramele obținute pe trei alumine

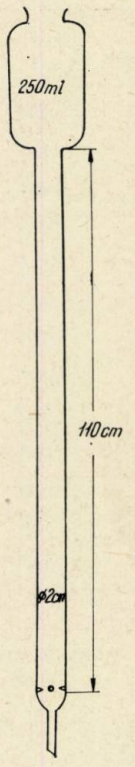


Fig. 1. Coloana din sticlă folosită la analiza cromatografică a uleiurilor.

Tabela 1

ELUANȚII FOLOSIȚI LA SEPARAREA HIDROCARBURILOR DIN ULEIURI PE ALUMINE

Nr. eluant	Compoziția eluantului	Tipul de hidrocarbură eluată
1	eter de petrol	alcani și cicloalcani
2	5% benzen în eter de petrol	hidrocarburi aromatice mononucleare
3	10% benzen în eter de petrol	hidrocarburi aromatice binucleare
4	20% benzen în eter de petrol	hidrocarburi aromatice trinucleare
5	40% benzen în eter de	
6	60% benzen în eter de petrol	
7	benzen	hidrocarburi aromatice tetranucleare
8	1% alcool etilic în benzen	hidrocarburi aromatice polinucleare
9	1:1 alcool etilic-benzen	heterocompuși cu S, O, N.
10	alcool etilic	

diferite au arătat că alumina neutră permite, în condițiile descrise, să se realizeze o separare netă între componenții uleiurilor studiate (fig. 2). În cazul separărilor pe celelalte alumine și, în special cînd s-a lucrat cu alumină bazică, s-a constatat că foarte multe fracțiuni au fost contaminate cu componenți din clasele de compuși învecinate, ceea ce a dus la rezultate diferite (tabela 2, fig. 2, curbele 2 și 3).

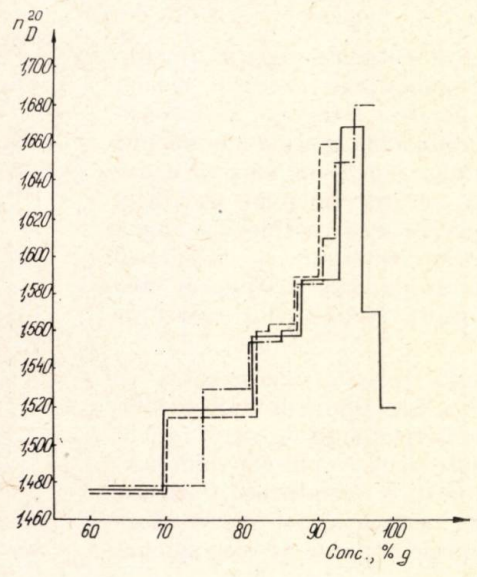


Fig. 2. Cromatogramele obținute în cazul analizei unui ulei mediu, pe trei tipuri de alumină:
— — - alumină neutră; - - - - - alumină acidă;
—·—·— alumină bazică.

Tabela 3 conține datele referitoare la analiza uneia dintre probele de ulei studiate (ulei mediu distilat). Din tabelă se poate vedea că numărul mare de fracțiuni colectate, precum și diversitatea eluanților folosiți au permis o separare chiar și în cadrul aceleiași grupe de compuși. Această tendință de separare în cadrul aceleiași grupe de hidrocarburi se observă urmărind variația indicilor de refracție ai

Tabela 2

COMPARAREA REZULTATELOR OBȚINUTE ÎN URMA ANALIZEI EFECTUATE ASUPRA UNUI ULEI MEDIU DISTILAT, FOLOSIND CA ADSORBANȚI TREI ALUMINE DIFERITE

Tipul de hidrocarburi	Concentrația, în % gr.		
	alumină neutră	alumină acidă	alumină bazică
Alcani + cicloalcani	69,5	69,4	71,8
Hidrocarburi aromatice mononucleare	12,8	13,6	12,8
Hidrocarburi aromatice binucleare	5,2	6,9	7,2
Hidrocarburi aromatice trinucleare	5,3	4,8	4,0
Hidrocarburi aromatice tetranucleare	0,9	—	—
Heterocompuși cu N, O, S.	5,6	4,4	3,6
Pierderi	0,7	0,9	0,6

Tabela 3

ANALIZA UNUI ULEI MEDIU DISTILAT FOLOSIND CA ADSORBANT OXIDUL DE ALUMINIU NEUTRU

Nr. fracțiunii	Tipul de hidrocarbură	Concentrația, % gr.	n_D^{20}
1	Alcani + cicloalcani	69,30	1,4741
2	Hidrocarburi aromatice mononucleare	3,80	1,5111
3	Hidrocarburi aromatice mononucleare	9,1	1,5187
4	Hidrocarburi aromatice binucleare	1,3	1,5558
5	Hidrocarburi aromatice binucleare	2,0	1,5592
6	Hidrocarburi aromatice binucleare	1,1	1,5651
7	Hidrocarburi aromatice binucleare + 0,1% trinucleare	0,9	1,5715
8	Hidrocarburi aromatice trinucleare	2,3	1,5935
9	Hidrocarburi aromatice trinucleare	1,4	1,6170
10	Hidrocarburi aromatice trinucleare	1,0	1,6373
11	Hidrocarburi aromatice trinucleare	0,6	1,6500
12	Hidrocarburi aromatice tetranucleare	0,6	1,6705
13	Hidrocarburi aromatice polinucleare	3,0	1,5688
14	Rășini	2,5	1,5410
—	Pierderi	0,9	—

fracțiunilor separate pe alumină neutră. Fenomenul devine mai pregnant o dată cu creșterea numărului de nuclee în moleculă.

Reproductibilitatea metodei poate fi considerată ca bună. Variația concentrațiilor în cadrul aceleiași clase de hidrocarburi, determinate în urma a trei separări diferite, nu depășește în medie $\pm 0{,}5\%$ în valoare absolută, fapt ce reiese de altfel din tabela 4. Recuperările obținute au fost mai bune de 99%.

Tabela 4

REZULTATELE OBȚINUTE ÎN URMA ANALIZEI UNEI PROBE DE ULEI MEDIU DISTILAT PE TREI COLOANE UMPLUTE CU ALUMINĂ NEUTRĂ. CONCENTRAȚIILE SÎNT EXPRIMATE ÎN % GREUTATE

Tipul de hidrocarbură	Determinarea		
	I	II	III
Alcani + cicloalcani	69,5	70,0	69,4
Hidrocarburi aromatice mononucleare	12,8	12,6	12,3
Hidrocarburi aromatice binucleare	5,2	5,5	5,3
Hidrocarburi aromatice trinucleare	5,3	5,1	5,4
Hidrocarburi aromatice tetranucleare	0,9	0,8	1,2
Rășini	5,6	5,1	5,6
Pierderi	0,7	0,9	0,8

În ceea ce privește executarea analizelor de serie, se recomandă utilizarea unui număr mai mic de solvenți decît cel arătat în tabele. Pentru ca timpul de analiză să fie scurtat la maximum, se vor putea folosi numai solvenții la concentrația maximă necesară pentru eluarea fiecărei clase de hidrocarburi în parte, numărul fracțiunilor putînd fi redus în acest fel la șase.

Este necesar să se arate că fracțiunile separate cu diverși solvenți, despre care s-a discutat în cursul lucrării, nu conțin numai hidrocarburile respective amintite, ci și compuși similari cu sulf, dar tratarea problemei compușilor cu sulf din uleiurile autohtone va face obiectul unei comunicări ulterioare.

Pentru stabilirea tipului de hidrocarbură și a purității fiecărei fracțiuni, s-au înregistrat spectrele de absorbție în UV [6], folosindu-se pentru acesta un spectrofotometru de absorbție Unicam model SP-800 care a lucrat în domeniul 200—400 nm.

După cum se știe, hidrocarburile aromatice grupate după cicluri prezintă benzi de absorbție caracteristice care pot fi folosite cu succes în această determinare.

În acest caz au fost folosite următoarele benzi de absorbție pentru caracterizarea grupelor de hidrocarburi aromatice: mononucleare 260—270 nm, binucleare 270—290 nm, trinucleare 250—260 nm și tetranucleare 233—243 nm. Fracțiunile colectate au fost înregistrate în urma aducerii lor la concentrații cuprinse între 10^{-2} și 10^{-4}% în *n*-heptan. În afară de aceasta s-au măsurat și extincțiile în domeniile arătate, știindu-se că acestea cresc aproximativ cu un ordin de mărime începînd cu mononuclearele și trecînd la binucleare etc. Lucrînd în soluție de *n*-heptan cu celule de 1cm și determinîndu-se coeficienții de extincție, s-au putut determina cu ușurință eventualele impurificări, știind că mici cantități de binucleare în mononucleare măresc apreciabil absorbția acestora.

Concluzii

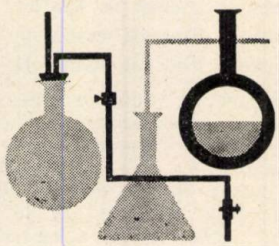
Separarea și determinarea hidrocarburilor aromatice după numărul de nuclee prezintă interes, și din acest motiv s-au făcut dese încercări de îmbunătățire a metodologiei de lucru existentă sau pentru elaborarea unor metode noi de analiză. Astfel, în această lucrare s-a reușit ca folosind o alumină neutră ca adsorbant cromatografic și o gamă întreagă de solvenți în stare pură sau amestecați în diverse proporții, să se realizeze o bună separare a hidrocarburilor aromatice mono-, bi-, tri- și tetranucleare între ele.

Avantajul acestui procedeu tehnic constă în aceea că pe aceeași coloană cromatografică se pot separa și determina, pe lîngă hidrocarburile aromatice amintite, și hidrocarburile saturate și rășinile, într-o singură operație.

Controlul efectuat asupra fracțiunilor separate cromatografic cu ajutorul spectrelor de absorbție în UV a dovedit că practic nu se înregistrează cazuri de contaminare a grupelor de hidrocarburi între ele, fapt care a dus la concluzia că se pot colecta numai șase fracțiuni, reducîndu-se în acest fel timpul de analiză și, în general, volumul de lucru necesar în mod obișnuit pentru executarea unei analize de acest gen. Metoda în ansamblul ei este deosebit de simplă, poate fi executată cu ușurință și nu necesită materiale deosebite.

Bibliografie

1. Mair, J. B., Marculaitis, W. J. și Rossini, F. D. În: Anal. Chem., **29**, 1957, p. 92.
2. Dörnenburg, E. și Serbolig, I. În: Brown-Boweri, **49**, nr. 11/12, 1962, p. 590.
3. Snyder, L. În: Anal. Chem., **37**, nr. 6, 1965, p. 713.
4. Mair, J. B. În: J. Chem. Eng. Data, **12**, nr. 1, 1967, p. 126.
5. Snyder, L. În: Anal. Chem., **46**, nr. 4, 1964, p. 774.
6. Pop, A., Teodorescu, V. și Baciu, C. În: Petrol și Gaze, Supliment **19**, 1967, p. 163.
7. Sergienko, S. R. În: Vîsokomolekul. Soedin. Nefti Gostoptehizdat Moskva, 1959.



CRONICĂ

Conferința națională de chimie analitică, Constanța, sept. 1969

Epoca actuală, menită să creeze o puternică bază tehnico-materială, se caracterizează tot mai pregnant printr-un progres rapid al ramurilor înaintate ale industriei, prin aplicarea metodelor moderne de lucru și investigații, procese automatizate și mecanizate, lărgind necontenit baza de materii prime, reducînd consumul de materiale și energie, cu creșterea permanentă a productivității muncii.

Introducerea metodelor automate pentru conducerea proceselor tehnologice, a analizei materiilor prime și a intermediarilor, de la precizia de măsurare a parametrilor, la precizia determinării componenților, constituie metoda de lucru esențială în industria modernă.

Aplicarea unei serii de metode fizice și chimice, cum ar fi spectroscopia în infraroșu și ultraviolet, rezonanța nuclear-magnetică, rezonanța de spin electronic, spectrometria de masă, precum și a metodelor potențiometrică, polarografică, conductometrică ș.a., a avut o influență hotărîtoare nu numai asupra chimiei teoretice, dar mai ales asupra aplicațiilor tehnico-științifice și a producției. Această dezvoltare uriașă a dus la descoperirea de materiale și procedee noi de produse cu calități superioare și deosebite ca importanță.

Mergînd pe linia tradiției școlii românești de chimie, în prezent, în țara noastră se dezvoltă o puternică industrie chimică, la un înalt nivel al științei.

Dezvoltarea echilibrată, a tuturor domeniilor industriei chimice, acoperă an de an o gamă tot mai largă de produse, reducîndu-se importul și lărgindu-se permanent posibilitățile de export, calitatea produselor fiind competitivă pe piața internațională.

În drumul său ascendent, industria a primit un sprijin important din partea chimiei analitice, considerată în această perioadă de un real folos.

Procesele tehnologice moderne, folosirea unor materii prime noi și creșterea capacităților de producție, legate de numărul mare de produse de o calitate ridicată, au impus chimiei analitice adoptarea unor metode de analiză și determinări rapide, precise și posibil de realizat în număr foarte mare și în timp relativ scurt. Niciodată, descoperirea de fibre și fire noi, de materiale plastice, de diverse produse petrochimice, medicamente, metale de puritate avansată etc., nu ar fi fost posibilă fără cercetări teoretice și fără metode analitice corespunzătoare. Se poate afirma că progresele tehnice de astăzi au fost posibile în mare măsură datorită contribuției aduse de metodele fizicii moderne de analiză structurală.

Cerințele tot mai severe impuse de tehnologiile chimice moderne au dus la introducerea în practica industrială a celor mai moderne metode și teorii științifice, bazate pe electronică, mecanică cuantică ș.a. Determinarea structurii catalizatorilor, dirijarea proceselor de polimerizare stereospecifică, controlul purității la metale extrapure și pentru semiconductori, fac apel la cele mai recente descoperiri ale științei și la aplicarea celor mai fine, precise și rapide metode de analiză.

Cu 11 ani în urmă, Ministerul Chimiei în colaborare cu CNIT, a organizat prima consfătuire de chimie analitică, urmată de încă două (1963 și 1966), strîngînd în jurul preocupării dezvoltării chimiei moderne un număr mare de analiști din diferite domenii de activitate.

Ca rezultat al acestei concluzii, CNIT a organizat la Piatra Neamț, în mai 1968, prima conferință națională de chimie analitică, la care și-au spus cuvîntul analiști din învățămîntul superior, institutele de cercetări departamentale, laboratoare centrale și uzinale din toate sectoarele de activitate, agricultură, construcții de mașini, metalurgie, chimie, industrie ușoară, alimentară, Ministerul Sănătății, forțele armate etc. și la care s-au stabilit formele de activitate pentru viitor. Ca urmare a propunerii unanime, în acest an s-a organizat la Constanța—Mamaia, între 24 și 28 sept., a doua Conferință națională de chimie analitică. La această conferință au participat peste 500 de specialiști din țară și 50 din străinătate: Anglia, Franța, U.R.S.S., Scoția, R. S. Cehoslovacă, R. P. Bulgaria, Elveția, R. P. Ungară, Turcia, Irlanda de Nord, Austria, R. S. F. Iugoslavia, R. F. a Germaniei.

Printre oaspeți s-au remarcat: Prof. R. Belcher de la Universitatea din „Birmingham", prof. R. A. Chalmers, de la Universitatea Aberdeen-Scoția, prof. A. P. Kreșkov de la Institutul Chimico-tehnologic „D. I. Mendeleev"-Moscova, prof. Gr. Charlot de la Facultatea de științe — Universitatea din Paris.

Din țara noastră au participat profesori de la universitățile din București, Cluj, Timișoara, Iași, Craiova, Institutele politehnice din București, Timișoara, Iași, Galați, Institutele medico-farmaceutice din București și Cluj, Academia de Înalte studii economice — București, institutele departamentale, ICECHIM, I.C.C.F., PETROCHIM, CHIMIGAZ, Cercetări alimentare, Institutul de fizică atomică, Institutul de cercetări miniere, Institutul de cercetări pentru prelucrarea țițeiului, Institutul de cercetări textile și un număr foarte mare de chimiști analiști din uzinele producătoare.

Conferința a fost organizată pe patru secții, și anume:

1) metode chimice de analize;

2) metode fizice de analize I;

3) metode fizice de analize II;

4) metode de control analitic al producției și s-a dat posibilitatea ținerii unui număr de cinci conferințe în ședințe plenare: prof. C. Liteanu — Universitatea Babeș Bolyai, (Cluj) „Electrozi membrane și utilizarea lor în analiza chimică"; Prof. R. A. Chalmers — Universitatea Aberdeen (Scoția): „Utilizarea heteropoliacizilor în chimia analitică"; prof. A. P. Kreșkov — Institutul chimico-tehnologic „D. I. Mendeleev" (Moscova U.R.S.S.): „Stadiul actual al teoriei și practicii chimiei analitice a soluțiilor neapoase"; prof. Gr. Charlot „Facultatea de științe" Universitatea din Paris (Franța): „Reacții și titrări în medii neapoase" și prof. R. Belcher, Universitatea „Birmingham" (Anglia): „Aplicarea unor reacții în două faze în chimia analitică.

De asemenea, au fost prezentate 206 comunicări în cele patru secții, din discuții purtate remarcîndu-se o preocupare deosebită a specialiștilor.

Conferința s-a bucurat de o atenție deosebită din partea organelor locale de partid și de stat și a constituit un schimb larg de vederi între specialiștii români și străini, precum și între specialiștii din uzine, institute departamentale și învățămînt din țara noastră.

A rezultat că există o activitate rodnică deosebit de importantă în domeniul chimiei analitice, în toate sectoarele de activitate din învățămînt, institute și uzine și o preocupare comună de a se ridica permanent nivelul chimiei analitice paralel cu dezvoltarea industriei și de a se crea posibilități pentru sprijinirea acesteia cu metode rapide și precise și de a se lărgi activitatea în domeniul chimiei analitice instrumentale.

Între participanți, s-a evidențiat pregnant aportul tinerilor chimiști analiști, care s-au prezentat cu lucrări importante, de înalt nivel științific și legate mult de procesele de producție.

Lucrările, au abordat teme actuale ale industriei, fără a se pierde aspectele pur științifice, fundamentale și de domeniu mai restrîns ale aplicării în industrie. Au fost expuse metode originale în analitică, mergînd pe linia ridicării calității acestor metode, folosirii aparatelor de înaltă precizie, folosirii metodelor matematice și a calculatoarelor electronice ca metode rapide de investigație.

S-a remarcat activitatea deosebită a celor ce lucrează în laboratoarele uzinale, prin numărul mare de comunicări prezentate, care au reflectat munca uzinelor, preocuparea de zi cu zi a celor care aplică în mod permanent, în procese tehnologice, metode moderne și folosesc aparaturi moderne cu performanțe ridicate.

Conferința a prilejuit un larg schimb de experiență și de păreri între specialiștii din uzine și cei din laboratoarele centrale și institutele departamentale.

În concluziile prezentate la ședința de închidere a conferinței s-a considerat necesar să se continue activitatea comisiei de chimie analitică cu același elan sporit mobilizator al specialiștilor analiști, îndrumîndu-se activitatea în viitor în spiritul utilizării metodelor fizice cu prioritate, precum și al folosirii metodelor moderne de lucru și investigații, astfel încît chimia analitică să se dezvolte într-un ritm accelerat, ritm impus industriei noastre.

Din calendarul manifestărilor Federației europene de coroziune pe anul 1970

Între 7 și 8 aprilie 1970, la Dusseldorf (R. F. a Germaniei) va avea loc Consfătuirea internațională „Coroziunea în instalațiile de arderea gunoaielor și deșeurilor", organizată de Uniunea pentru exploatarea cazanelor mari. (Reprezintă a 52-a manifestare a Federației).

Secretariat: V G B; Kunfürstenstr, 27; D-43 Ersen, Deutsche Bundesrepublik.

În mai 1970, la Liège (Belgia), va avea loc consfătuirea „Fenomene de coroziune și anticoroziune", organizată de CEBEDEAU, în cadrul celor „XXIII de zile internaționale de studiu al apelor". (Reprezintă a 53-a manifestare a Federației).

Secretariat: CEBEDEAU; 2, rue A Stévart; Liège, Belgique

Între 14 și 17 septembrie 1970, la Ferrara (Italia) se va ține „Al 3-lea simpozion european asupra inhibitorilor de coroziune", cu tema generală „Adsorbția și inhibarea", organizat și realizat de grupa de lucru „Inhibitori a Federației. (Este a 54-a manifestare a Federației).

Secretariat: 3 SEIC, Instituto Chimico, Università; ViaScandiana, 25; I-44 100 Ferrara, Italia

Între 1 și 3 decembrie 1970, la Budapesta (R. P. Ungară) „Al 3-lea simpozion galvanotehnic" cu privire la acoperiri electrolitice în tehnică și instalații galvanotehnice, organizat de Gépipari Tudományos Egyesület. (Este a 55-a manifestare a Federației).

Secretariat: Gépipari Tudományos Egyesület; Szabadság tér 17; Budapest V, Ungaria.

Europlastic 70 Eurocauciu

Între 2 și 10 iunie 1970 va avea loc la Paris (Franța) Expoziția europeană de materiale plastice și cauciuc.

Ea se va extinde pe o suprafață de 28 000 m² în noul palat construit la Porte de Versailles. Încă de pe acum un mare număr de firme din diferite țări și-au anunțat participarea, așa încît se poate prevedea că mașinile și echipamentele vor reprezenta, prin varietate și amploare, o pondere importantă a expoziției, și vor ilustra extinderea tot mai mare a utilizării materialelor plastice în toate domeniile, cum și mecanizarea din ce în ce mai avansată a fabricării produselor finite.

Concomitent va avea loc la Paris și o conferință europeană de materiale plastice și cauciuc.

Informații:

— pentru expoziție: Secretariat EUROPLASTIQUE, 10, rue du Mont — Thabor-75 Paris I-er;

— pentru congres: Association française des ingenieurs du caoutchouc et des plastiques (AFICEP), a avenue Hoche — 75, Paris 8e.

Redacția Revistei MATERIALE PLASTICE anunță abonații, autorii și colaboratorii că începînd cu anul 1970 revista va apare lunar.

Am reținut

pentru dumneavoastră...

Industria îngrășămintelor cu azot și-a dublat capacitatea de producție în ultimii cinci ani pe plan mondial ca urmare a cererilor de îngrășăminte în continuă creștere. Paralel cu această dezvoltare se remarcă tot mai mult tendința trecerii industriei amoniacului pe gaze naturale și pe gaze de rafinării, cea mai mare parte din noile instalații fiind axate pe aceste materii prime. În această situație, în ultimii ani, o serie de țări, lipsite de tradiție în producția de îngrășăminte cu azot, și-au construit instalații de amoniac de capacități mari, care urmează a fi date în funcțiune în următoarele cîteva luni. Astfel, Iranul, Irakul, Kuweitul, Arabia Saudită, Algeria și Libia, importatoare de îngrășăminte azotoase pînă în prezent, vor deveni exportatoare de astfel de produse începînd din anii 1970–1971.

Investițiile cele mai mari în industria amoniacului s-au făcut în țările socialiste din Europa, unde capacitățile instalate au crescut de la 3,8 mil. t/an N în anul 1963/64 la circa 9,9 mil. t/an N în anul 1968/1969. Capacitatea totală mondială a instalațiilor, de asemenea estimată la circa 41 mil. t/an N, în anul 1968/1969, se prevede a crește la 59,1 mil. t/an N în anul 1971/1972. La nivelul acestui an, se prevede ca 56% din producția mondială de amoniac să fie realizată pe bază de gaze naturale, iar alte 22,5% din această producție să fie realizată pe bază de fracțiuni petroliere. Instalațiile noi profilate pe gaze naturale se vor dezvolta cu precădere în Europa, S.U.A. și Australia, iar cele pe bază de fracțiuni petroliere în Asia. Descoperirea unor importante zăcăminte de gaze naturale în Gabon și Indonezia se apreciază că va genera realizarea unor noi instalații de amoniac profilate pe această materie primă. Producția mondială de îngrășăminte azotoase a crescut de la 25 152 000 t/an N în anul 1967/1968 la 28 626 000 t/an N în anul 1968/1969, iar consumul mondial de aceste produse a crescut în aceeași perioadă de la 24 410 000 t/an N la 27 496 000 t/an N

Pe continente dinamica producției și consumului de îngrășăminte azotoase exprimat în mii t N a fost următoarea:

	1967/1968		1968/1969	
	Producție	Consum	Producție	Consum
Europa de vest	7 716	5 507	8 551	5 913
Țările socialiste din Estul Europei	5 676	5 487	6 660	6 269
America de Nord	6 795	6 302	7 550	6 825
America Centrală	295	631	393	701
America de Sud	211	322	266	369
Africa	252	657	361	785
Asia	4 152	5 354	4 750	6 460
Oceania	55	150	95	174

Este de remarcat, așa cum de altfel rezultă și din tabelă, că în anul 1968/1969 atît nivelul producției, cît și cel al consumului de îngrășăminte azotoase al țărilor socialiste din răsăritul Europei a depășit pe cel al țărilor din vestul Europei deși numai în urmă cu cinci ani atît volumul producției, cît și al consumului acestor produse în țările socialiste nu reprezenta decît 60% din cel al țărilor capitaliste din vestul Europei. Această dezvoltare rapidă pe care a cunoscut-o producția îngrășămintelor cu azot în țările din răsăritul Europei este efectul dezvoltării unei agriculturi moderne bazată pe cele mai eficiente mijloace în aceste țări. O dezvoltare, de asemenea, rapidă a cunoscut-o industria îngrășămintelor cu azot în Japonia ca urmare a posibilităților largi de desfacere a acestor produse în țările în curs de dezvoltare din Asia, Australia și Africa.

Deși industria de îngrășăminte cu azot are o veche tradiție în Japonia, producția de sulfat de amoniu și de cianamidă existînd de aproape 80 de ani, dezvoltarea producției a început abia în anii de după cel de-al doilea război mondial. În prezent, producția de îngrășăminte azotoase a Japoniei ocupă locul trei în lume, după S.U.A. și U.R.S.S., în urma realizării unor mari unități de amoniac în cadrul marilor complexe petrochimice din care valorifică o serie de subproduse.

După sulfatul de amoniu care pînă în anul 1960 a constituit principalul îngrășămînt cu azot a industriei chimice japoneze și a cărui producție, generată din necesitatea valorificării amoniacului rezultat ca subprodus al cocseriilor, este larg utilizată în cultura orezului și a altor cereale cultivate pe suprafețe mari în Asia, industria chimică japoneză a dezvoltat puternic în ultimul deceniu producția de uree care a atins în anii 1967/1968 959 000 t.

În această situație în timp ce cu zece ani în urmă adică în anul 1957/1958 sulfatul de amoniu reprezenta 61% din producția de îngrășăminte azotoase a Japoniei, în anul 1967/1968 ponderea acestui îngrășămînt, a cărui volum de producție s-a menținut practic egal, a scăzut la 27%, ureea reprezentînd în acel an 47% din producția totală de îngrășăminte azotoase. Cianamida de calciu și clorura de amoniu și-au menținut prin tradiție importanța pe care au deținut-o cu un deceniu în urmă, în timp ce îngrășămintele complexe a căror volum de producție a crescut de aproape zece ori în aceeași perioadă, prezintă cele mai interesante perspective de creștere a producției. Pentru dezvoltarea industriei îngrășămintelor azotoase industria a fost reorganizată de către Ministerul Industriei și Comerțului Internațional (MITI) care a hotărît dezafectarea unor instalații de capacități mici și neeconomice și a întocmit un plan de dezvoltare pe etape. Pe baza acestui plan s-au construit și mai sînt în curs de construcție următoarele instalații de amoniac:

Amplasament	Capacitatea anuală mii t, N	Data punerii în funcțiune
Kawasahi	135	1967
Sakai	135	1967
Sakai	164	1967
Niihama	204	1967
Toyama	1 101	1967
Sakai	272	1969
Kurasaki	272	1970
Onahama	272	1970
Kashima	272	1970
Mizushima	246	1970
Chiba	421	1970
Ube	353	1971
Niigata	163	1972

Din examinarea acestui program este evident că în prima perioadă de dezvoltare industria chimică japoneză a mers pe instalații de amoniac de 150 000 t/an amoniac (etapa Ia — anul 1967) urmînd ca în etapa II-a, în anul 1970 să treacă la instalații de 300 000 t/an amoniac și la o instalație de 450 000 t/an. În general, așa cum se observă, instalațiile folosite sînt tipizate la 500, 750 și 1 000 t/zi amoniac. Programe similare s-au întocmit și pentru uree pentru care capacitatea de producție va crește în anii următori de la 3,5 mil. t la 4–4,5 mil. t anual. Pe baza planurilor de dezvoltare elaborate, se apreciază că după anul 1970 Japonia va deveni una dintre cele mai mari exportatoare de îngrășăminte azotoase din lume în condiții competitive cu un alt mare viitor producător alcătuit din țările Peninsulei Arabe.

În domeniul îngrășămintelor azotoase, în afara îmbunătățirii tehnologiilor de fabricație, care constituie o problemă generală caracteristică oricărui proces chimic, o problemă de o importanță deosebită în creșterea eficacității acestora o constituie găsirea unor noi mijloace de reducerea solubilității îngrășămintelor azotoase în excesul de ape meteorice căzute pe sol după aplicarea îngrășămintelor. Pierderile în azot în regiunile cu precipitații mari sînt între 40 și 80% din cantitatea de îngrășăminte azotoase aplicate în sol, fapt ce duce la concluzia că actuala capacitate

mondială de îngrăşăminte azotoase ar putea hrăni de pînă la de două ori şi jumătate mai multe terenuri agricole, dacă aceste pierderi ar putea fi complet reduse. În general, cerealele preiau abia 20% din cantitatea de azot introdusă în sol sub formă de îngrăşăminte, iar alte culturi preiau pînă la 70%. La un consum anual actual de 27 mil. t de azot, cît reprezintă consumul mondial de îngrăşăminte azotoase în prezent, o pierdere medie de numai 40% la un cost mediu de 200 de dolari pe tona de azot atinge o valoare de 2 miliarde de dolari anual. În condiţii reale de utilizare, omenirea nu va putea lichida în întregime această pierdere, mai ales în regiunile tropicale unde pierderile ating 70%, dar va reduce considerabil aceste pierderi, reducînd astfel în mod indirect preţul de cost al cerealelor obţinute. Cifrele arătate justifică pe deplin eforturile de cercetare ce se depun în toată lumea pentru reducerea solubilităţii acestor îngrăşăminte.

Activitatea de cercetare depusă în acest domeniu este axată pe trei căi principale, şi anume:

— utilizarea unui îngrăşămînt greu solubil;

— insolubilizarea parţială a îngrăşămintelor uşor solubile prin acoperirea granulelor cu pelicule;

— folosirea unor inhibitori de oxidare a amoniacului la nitrit în sol.

În cadrul cercetărilor axate pe reducerea solubilităţii îngrăşămintelor cu azot actuale, sînt de menţionat următoarele realizări mai importante:

— Ureoformul — care este un produs de condensare al ureei cu formaldehida — conţine 38% N, din care 28% este insolubil instantaneu şi prezintă o solubilitate lentă în timp. Raportul dintre uree şi formaldehidă variază la acest produs între 1,25 şi 1,6 la 1. Produsul conţine metileni-uree cu greutăţi moleculare diferite a căror proporţie reglată prin însăşi procesul de preparare poate determina o solubilitate mai lentă sau mai de scurtă durată în funcţie de necesităţi.

— Crotoniliden ureea, care este un produs de condensare a ureei cu aldehidă crotonică, conţinînd 20% azot total din care jumătate sub o formă insolubilă instantaneu.

— Triazinele, care sînt produse de condensare a ureei cu amoniacul, ca, de exemplu: melamina, acidul cianuric, amelina şi amelida, conţinînd între 32 şi 66% azot şi avînd perioade de solubilitate ce variază între 6 şi 10 săptămîni.

— Izobutiridendiureea elaborată de un grup de cercetători japonezi, este un produs de condensare a ureei cu aldehida izobutirică conţinînd 31% N. Produsul a fost industrializat sub forma unor granule a căror solubilitate este în funcţie de mărimea acestora. La granulele cu diametrul de 0,7—2 mm 50% din azot se solubilizează în apă de-a lungul unei perioade de 40 de zile.

— Oxamida, respectiv diamida acidului oxalic conţine 32% azot şi are o solubilitate determinată, de asemenea, de mărimea granulelor. Experienţele făcute în Japonia au dovedit că solubilitatea în sol a acestui produs poate fi reglată între 120 şi peste 300 de zile.

— Fosfaţii de amoniu şi de magneziu sau alţi fosfaţi amonometalici, ca cei de Cu, Co, Mn, Fe şi Zn, în amestec cu fosfaţii de amoniu, prelungesc mult solubilizarea acestora în sol. Conţinutul în azot al acestor îngrăşăminte este relativ redus, între 5, 7 şi 9% în timp ce aceste produse au un conţinut ridicat de P_2O_5 (între 29 şi 45%). Şi la aceste produse perioada de solubilizare variază în funcţie de mărimea granulelor.

În cadrul cercetărilor axate pe acoperirea îngrăşămintelor actuale cu pelicule cu solubilitate lentă sînt de menţionat următoarele realizări mai importante.

— Încercările de acoperire cu polimeri sintetici de tipul polietilenei sau a poliuretanilor, precum şi cu uleiuri sau ceruri nu au permis extinderea largă a acestor procedee din motive economice.

— Acoperirea cu sulf pusă la punct de laboratorul TVA din S.U.A. pe granulele de uree şi amestec de uree cu azotat de amoniu au dovedit o viteză de dizolvare de 0,2% pe zi la un produs cu 37% N şi cu 16% sulf. Deşi procedeul este foarte lăudat în publicaţiile de specialitate pentru simplitatea tehnologiei şi pentru efectul bun de întîrziere a solubilităţii, conţinutul în sulf ridicat nu-i va permite o foarte largă extindere.

— Acoperirea cu bitum a ureei obţinîndu-se un produs cu 55—65% uree şi 35—45% bitum, constituie un procedeu interesant şi economic pentru care însă nu se pot trage concluzii definitive datorită faptului că nu se cunoaşte încă influenţa acumulării unei cantităţi mai mari de bitum în sol după un număr mai mare de ani de aplicare a acestui produs.

În cadrul cercetărilor axate pe folosirea unor inhibitori de oxidarea amoniacului, sînt de menţionat produse de tipul 2-cloro-6-triclormetilpiridinei lansat sub denumirea de N-Serol în S.U.A. Acest produs este foarte toxic faţă de bacteriile nitrifiante şi inofensiv faţă de bacteriile sau enzimele care trec ureea în amoniac şi nitraţii în nitriţi. Pentru prelungirea cu şase săptămîni a activităţii oxidante a unor enzime în sol în vederea trecerii amoniacului în nitriţi, se introduce în sol N-serolul în proporţii variind între 5 şi 20 părţi la milion.

Un alt produs cu activitate similară este cianoguanidina ce se adaugă îngrăşămintelor azotoase în proporţie de 5—25% din greutatea acestora sau diciandiaminele care încă nu şi-au găsit utilizări din motive economice. Un inhibitor recent realizat în Japonia sub denumirea de AM este 2-amino-4-cloro-6-metilpiridina care a început să fie utilizat pe scară restrînsă.

Alte produse experimentate în acest scop ca, cloratul de sodiu, tioureea şi ditiocarbamaţii nu au dat rezultate care să permită utilizarea lor pe scară largă.

Oricum, cercetările în acest domeniu continuă să se desfăşoare în paralel pe fiecare dintre cele trei căi enumerate, neconsiderîndu-se epuizate posibilităţile nici uneia dintre ele. Problema reducerii solubilităţii îngrăşămintelor azotoase prezintă şi alte aspecte interesante ce nu apar la prima vedere. O reducere a necesarului de îngrăşăminte în agricultură ca efect al reducerii pierderilor va permite o extindere a utilizării îngrăşămintelor în domenii cu totul noi în prezent, cum este, de exemplu, silvicultura, în care, prin folosirea unor îngrăşăminte cu acţiune lentă în timpul împăduririi unor zone, se vor putea regenera în perioade mai scurte de timp pădurile şi, respectiv, lemnul atît de mult solicitat în ultimii ani şi al cărui ciclu natural de regenerare este foarte lung.

Consumul de îngrăşăminte potasice din ţările socialiste din răsăritul Europei a depăşit în anul 1967/1968 două milioane de tone K_2O marcînd o creştere de peste 9% în comparaţie cu anul anterior. În prezent, ţările socialiste consumă peste 15% din consumul mondial de îngrăşăminte potasice. În aceste cifre nu este inclus şi consumul Uniunii Sovietice, care consumă singură o cantitate de îngrăşăminte potasice echivalentă cu cea consumată de celelalte ţări socialiste din Europa, şi care exportă un excedent de săruri de potasiu estimat la 700 000 t K_2O la nivelul anului 1968. Dintre celelalte ţări socialiste din Europa cel mai mare consumator a devenit în ultimul timp R. P. Polonă a cărui consum a crescut de la 353 500 t K_2O în anul 1962/1963 la 717 000 t K_2O în anul 1967/1968. Creşteri importante de consum s-au înregistrat şi în R. S. Cehoslovacă, unde volumul consumului a crescut în aceeaşi perioadă de la 288 000 t K_2O la 425 000 t K_2O şi în R. D. Germană, unde consumul a crescut de la 527 300 t K_2O la 616 000 t K_2O. În Iugoslavia consumul a crescut în aceeaşi perioadă de la 110 700 t K_2O la 140 000 t K_2O.

În R. P. Ungară consumul de îngrăşăminte potasice a crescut de la 59 800 t K_2O în 1962/1963 la 116 000 t K_2O în 1967/1968. Aprovizionarea cu îngrăşăminte potasice a ţărilor socialiste din răsăritul Europei este asigurată din R. D. Germană şi U.R.S.S. Producţia de îngrăşăminte potasice în R. D. Germană este în continuă creştere, o treime fiind destinată consumului intern şi două treimi exportului. În această ţară se consumă în medie 100 kg K_2O pe hectar de teren de cultură, în unele regiuni ale ţării depăşindu-se chiar 110 kg K_2O la hectar. La nivelul anului 1972 se prevede ca nivelul producţiei de îngrăşăminte potasice al R. D. Germane să atingă 2,5 mil. t K_2O dintre care 900 000 t K_2O va fi destinată consumului intern şi peste 1,6 mil. t vor fi destinate exportului.

Din exportul actual de îngrăşăminte fosfatice ale R. D. Germane, circa 60% este destinat ţărilor socialiste restul, de 40% fiind destinat altor ţări.

În R. D. Germană, consumul mediu de elemente nutritive în kg la hectar a evoluat în ultimii ani după cum urmează:

Anul	N	P_2O_5	K_2O
1961/1962	38,2	31,2	70,3
1965/1966	66,1	47,5	92,3
1966/1968	70,0	51,4	97,9

În anii următori, o dată cu creşterea consumului general de îngrăşăminte chimice, în agricultura R. D. Germană se apreciază că consumul mediu de îngrăşăminte potasice va atinge în medie 120 kg/ha.

În R. P. Polonă, unde s-a remarcat în ultimii ani o creştere foarte rapidă a consumului de îngrăşăminte potasice, acesta este asigurat prin import din R. D. Germană în proporţie de

60% şi din U.R.S.S. în proporţie de 40%. În cadrul unui acord de colaborare cu U.R.S.S. prin care R. P. Polonă livrează Uniunii Sovietice echipamentul necesar exploatării unor mine noi din Bielorusia, precum şi instalaţiile necesare prelucrării mineralelor ,Uniunea Sovietică va asigura în R. P. Polonă anual peste 1 mil t K_2O începînd din anul 1975. De altfel, conform prevederilor actualului plan cincinal consumul de îngrăşăminte potasice al R. P. Polone va atinge în anul 1970 un milion de tone K_2O, care va fi în principal acoperit din R. D. Germană şi U.R.S.S. Dinamica consumului de îngrăşăminte potasice în ultimii cinci ani în R. P. Polonă este următoarea:

Anul	Consum total t, K_2O	kg K_2O/ha
1963/1964	360 800	23,7
1964/1965	396 200	25,8
1965/1966	515 800	33,5
1966/1967	614 000	43,3
1967/1968	773 400	50,7

Consumul de îngrăşăminte potasice în R. S. Cehoslovacă se află, de asemenea, într-o continuă creştere. În prezent se apreciază că s-a atins un consum mediu de peste 60 kg/ha K_2O. Pe ansamblu, consumul total de elemente fertilizante a evoluat în R. S. Cehoslovacă în ultimii ani după cum urmează, în tone:

Anul	N	P_2O_5	K_2O
1963/1964	176 800	221 800	274 700
1966/1967	261 100	255 000	390 000
1967/1968	270 300	270 300	425 000

După cum se remarcă din tabelă, consumul de îngrăşăminte potasice este mai mare cu peste 56% decît cel de îngrăşăminte azotoase şi decît cel de îngrăşăminte fosfatice. Conform previziunilor făcute se apreciază că în cincinalul următor consumul general de îngrăşăminte va spori, sporul de consum de îngrăşăminte potasice fiind estimat la 150 000 t K_2O în anul 1975 în comparaţie cu anul 1970.

În R. P. Ungară consumul de îngrăşăminte potasice s-a dublat în ultimii ani, raportul N: P_2O_5: K_2O fiind în prezent de 1:0,7:0,5, aşa cum rezultă şi din tabela ce urmează în care se indică consumul de elemente nutritive în tone în ultimii ani:

Anul	N	P_2O_5	K_2O
1964	204 000	111 000	64 000
1967	215 000	153 000	116 000
1968	260 000	170 000	140 000

Ca urmare a investiţiilor acordate industriei de îngrăşăminte chimice volumul producţiei acesteia va spori, astfel că, la sfîrşitul acestui cincinal se vor produce 400 000 t N şi 280 000 t P_2O_5. O dată cu creşterea producţiei şi, respectiv, a consumului de îngrăşăminte azotoase şi fosfatice se apreciază că va spori simţitor şi consumul de îngrăşăminte potasice.

În R. P. Bulgaria consumul de îngrăşăminte potasice va spori în anul 1970 prin punerea în funcţiune la Varna a unei uzine de îngrăşăminte complexe cu o capacitate de producţie de 825 000 t/an.

În producţia de îngrăşăminte potasice a ţărilor socialiste progresele realizate în U.R.S.S. în tehnologia de prelucrare a minereurilor au jucat un rol important. Astfel, la mina Dombrov de la Kalusk din Ucraina, nu numai că s-a aplicat un proces tehnologic nou de valorificare a zăcămintelor de potasiu care permite extracţia potasiului cu un randament de 90%, dar este prima mină din lume în care exploatarea se face la zi. Cu toate dificultăţile mari pe care le-au întîmpinat geologii şi minierii sovietici datorită poziţiei înclinate a zăcămîntului în raport cu nivelul solului, soluţiile tehnice adoptate au permis ca exploatarea să atingă o capacitate de producţie de 500 000 t/an minereuri de potasiu. Experienţa cîştigată în această mină în ceea ce priveşte tehnologia exploatării la zi va fi utilizată şi la deschiderea unor alte exploatări la Pizhlo, Ceevka Kalush, Solotvia şi Delin unde zăcămintele permit aplicarea acestei tehnologii.

În comparaţie cu o mină de potasiu exploatată prin metodele uzuale cu ajutorul galeriilor, investiţia pe tona de minereu exploatat este de peste 3,5 ori mai redusă, productivitatea muncii pe cap de lucrător de circa 2,5 ori mai mare şi costul tonei de minereu este de două ori mai mic în cazul exploatării la zi.

Zăcămîntul de la Kalush conţine un amestec de minerale din care cainitul ($KCl \cdot MgSO_4 \cdot 3H_2O$) reprezintă 20%, restul fiind langbeinitul ($K_2SO_4 \cdot 2MgSO_4$) şi polihalitul ($K_2SO_4 \cdot MgSO_4 \cdot 2CaSO_4 \cdot 2H_2O$). Silvinitul reprezintă numai 5% din zăcămînt în care se găseşte în cantităţi mari şi clorura de sodiu. Tehnologia aplicată pentru separarea sărurilor de potasiu a fost flotaţia în vederea separării unui concentrat conţinînd sulfat de potasiu şi magneziu şi o mică cantitate de clorură de magneziu. Ca agent de flotaţie a fost folosită o suspensie apoasă conţinînd 20 g/t poliacrilamidă, 1,5 kg/t silicat de sodiu acidulat pentru a avea şi acid silicic liber şi acizi graşi $C_7 - C_9$ în proporţie de 400 g/t.

Din cercetările făcute în instalaţia-pilot a rezultat că prezenţa unor hidroxizi alcalini ca hidroxidul de sodiu în amestec cu cel de potasiu sau numai hidroxidul de potasiu îmbunătăţeşte condiţiile de separare a sterilului, prin menţinerea *p*H-ului între 6,8 şi 7,0. De asemenea s-a constatat că selectivitatea procedeului este determinată, în mare măsură, de ordinea în care se adaugă diferiţii agenţi de flotaţie, precum şi de modul sub care se prezintă minereul. În cazul în care acesta nu este suficient de fin măcinat are loc o aglomerare a compuşilor potasiului în steril, fapt ce micşorează selectivitatea procedeului. După flotaţie concentratul rezultat este filtrat, spălat şi uscat, în timp ce apele de spălare conţinînd în principal clorură de sodiu sînt supuse concentrării pentru precipitare într-o instalaţie separată. Pierderile de potasiu şi magneziu sînt minime dacă se recuperează şi apele de la cristalizarea clorurii de sodiu.

Compoziţia medie a minereurilor înainte şi după concentrare este următoarea:

	Minereul brut	Concentratul
$MgSO_4$	20,01%	39,54%
K_2SO_4	8,14	30,63
KCl	6,35	6,48
NaCl	39,78	7,98
$CaSO_4$	5,05	6,55
Siliciu şi silicaţi	13,20	7,82
Umiditate	6,84	1,0 ca apă de cristalizare

Ca urmare, prin concentrarea prin flotaţie, minereul şi-a mărit conţinutul în K_2O de la 8,5 la 21,3% concentratul conţinînd şi circa 40% sulfat de magneziu. El poate fi aplicat ca atare pentru introducerea celor două metale în solurile în care se semnalează deficit de potasiu şi de magneziu.

Printre progresele cele mai importante din domeniul tehnologiei chimice anorganice menţionate în literatura de specialitate în ultimul timp sînt de semnalat următoarele:

— Fibrele de carbon preparate din fibre acrilice ce urmează a înlocui în mare măsură fibrele de sticlă la armarea materialelor plastice. Pentru obţinerea acestora, fibrele acrilice suferă mai întîi o oxidare la temperatura joasă în prezenţa aerului. În timpul oxidării, paralel cu degajarea unor produse volatile, are loc adiţia de oxigen în fibră aşa încît greutatea fibrelor rămîne practic constantă după această fază. În faza următoare fibrele sînt încălzite într-o atmosferă inertă la 1 000°C, şi apoi supuse unui tratament termic la temperatura de 2 600°C. Cercetările tehnologice efectuate în acest domeniu în laboratorul de la Harwell-Anglia au ajuns la concluzia că pentru a obţine fibre de carbon cu rezistenţe mecanice superioare este indicat ca timpul de tratament al fibrelor acrilice în cele trei faze să fie minim. Pentru elucidarea mecanismelor de reacţie ce apar la transformarea unui polimer organic în carbon s-a studiat compoziţia produselor volatile rezultate în prima fază, precum şi structura stării solide cu ajutorul spectroscopiei în infraroşu. Evoluţia porozităţii fibrelor de-a lungul celor trei faze de fabricaţie a fost studiată cu ajutorul microscopului electronic. De asemenea s-a studiat aderenţa acestor fibre la răşinile epoxidice în vederea obţinerii unor materiale plastice armate cu proprietăţi superioare. Pe baza rezultatelor obţinute, firma britanică Rolls-Royce a trecut la construirea paletelor suflantei principale de la motorul RB 211 cu care sînt echipate avioanele Lockheed Tri-jet din răşini epoxidice armate cu fibre de carbon.

În prezent cercetătorii de la Harwell se preocupă de utilizarea fibrelor de carbon în armarea unor metale, materiale ceramice şi sticle.

— Metalurgia pulberilor constituie un alt domeniu în care în ultimul timp s-au obţinut progrese importante. Produsele acestei tehnologii sînt extrem de variate, începînd cu filamentul de tungsten pentru lămpi şi terminînd cu scule aşchietoare confecţionate din carburi de tungsten, titan sau tantal, sau cu

mici repere de mare precizie fabricate din oţeluri carbon sau din oţeluri aliate pentru motoare sau pentru diferite instrumente. Proprietăţile mecanice ale produselor realizate cu ajutorul acestei tehnologii sînt variate, de la carburile metalice extrem de dure pînă la bronzurile sinterizate moi. Toată această mare varietate de produse şi proprietăţi se bazează în fapt pe o tehnologie comună în care metalul preparat sub forma unei pulberi foarte fine este presat într-o matriţă în care ia forma obiectului finit însă nu şi proprietăţile mecanice ale acestuia. Acestea se obţin prin sinterizarea piesei brute la o temperatură mai joasă decît cea de topire. Cei trei factori importanţi ai procesului, şi anume măcinarea pulberilor, presiunea folosită pentru obţinerea piesei brute şi temperatura de sinterizare pot fi variate în aşa fel încît obiectul finit să capete proprietăţile dorite.

În etapa actuală, cu toate progresele înregistrate, dezvoltarea în continuare a metalurgiei pulberilor este limitată datorită următorilor trei factori:

— proprietăţile caracteristice de curgere ale pulberilor nu fac posibilă obţinerea unei densităţi uniforme a pieselor brute atunci cînd acestea au mase mari şi forme foarte complicate;

— în unele cazuri obţinerea pulberilor metalice este mai costisitoare decît prelucrarea metalelor prin procedeele convenţionale în vederea obţinerii unor obiecte finite;

— în cazul utilizării metalurgiei pulberilor la obiecte de dimensiuni mari, este greu de evitat o contaminare chimică sau fizică a suprafeţei particulelor.

Pulberile folosite uzual în prezent chiar pe scară industrială în această tehnologie au diametre variind între 0,1 şi 10 microni. La această mărime apar proprietăţi piroforice, iar oxizii formaţi pe suprafaţă în timpul manipulării nu se pot întotdeauna reduce în timpul sinterizării. Din cercetările efectuate cu privire la influenţa temperaturii de sinterizare asupra proprietăţilor mecanice ale obiectului sinterizat a rezultat că este utilă reducerea temperaturii de sinterizare. Acest lucru este posibil numai prin creşterea energiei libere de pe suprafaţa particulelor. Pe această cale se obţin în condiţii mai economice produse cu proprietăţi mecanice superioare.

În metalurgia pulberilor încep să se aplice o serie de metode folosite pînă acum la prepararea combustibililor nucleari sub formă de mase ceramice. În acest domeniu oxizii şi carburile de uraniu, plutoniu şi toriu care au puncte de topire ce variază între 1 600 şi 2 600°C sînt transformate în granule compacte cu dimensiuni constante prin aglomerarea unor pulberi foarte fine urmată de sinterizarea acestora în atmosferă de gaz inert. Folosind aceeaşi tehnologie s-a preparat o pulbere de fier foarte fină (diametrul particulei 0,2 m) prin reducerea oxidului de fier la temperaturi joase, cu ajutorul căreia s-au realizat obiecte cu o densitate de 97—99% din cea teoretică folosind o temperatură de sinterizare de 750—900°C. Proprietăţile de curgere ale particulelor fine au fost îmbunătăţite prin utilizarea unui lubrifiant. În prezent se fac cercetări privind obţinerea prin aceste metode a unor oţeluri slab şi înalt aliate, proprietăţile mecanice ale probelor efectuate fiind deosebit de interesante. Oamenii de ştiinţă apreciază că metalurgia pulberilor va cîştiga noi domenii de utilizare datorită preciziei mereu în creştere care caracterizează industria constructoare de maşini în perioada actuală şi care se realizează cu multă uşurinţă prin această tehnologie, precum şi proprietăţile mecanice superioare imprimate pieselor obţinute pe această cale.

— Prepararea pulberilor fine prin metoda sol-gel constituie o metodă nouă de obţinerea de pulberi foarte fine ce este utilizată în fabricarea combustibililor nucleari sub formă de masă ceramică, datorită unor avantaje importante, ca obţinerea unor pulberi foarte fine, realizarea unor particole sferice şi eliminarea pericolelor de răspîndire a pulberilor în aer. În principiu metoda constă din trecerea particulelor de oxizi fin măcinate în sol cu ajutorul unor anioni de peptizare, urmată de deshidratarea solului la gel şi de calcinarea acestuia. Cercetările făcute în ultimul timp pentru aplicarea acestui procedeu la prepararea pulberilor de oxizi de metale au dus la concluzia că cea mai simplă metodă pentru obţinerea unui oxid metalic uşor dispersabil în apă constă din precipitarea acestuia sub formă de hidroxid urmată de spălarea precipitatului şi concentrarea lui pînă la uscare. Pulberea astfel rezultată, dispersată în apă sau în acid diluat formează soli cu o concentraţie de pînă la 71%.

Pe baza acestei metode s-au preparat geluri de oxizi de toriu şi de oxizi de zirconiu sau de amestecuri de oxizi ce sînt folosiţi în semiconductorii ceramici. Adaosurile unor agenţi modificatori, de obicei produse cu greutate moleculară mare, influenţează asupra formei şi mărimii particulelor obţinute în condiţii controlabile. Oamenii de ştiinţă apreciază că această nouă metodă va putea fi aplicată în perspectivă cu rezultate interesante şi în industria ceramică permiţînd astfel obţinerea unor materiale cu compoziţii foarte diferite şi variate în comparaţie cu produsele actuale ale industriei ceramice şi cu proprietăţi cu totul noi.

Tot în domeniul tehnologiei anorganice trebuie subliniate progresele recente obţinute de DeNora în construcţia celulelor de electroliză pentru fabricarea clorului şi a hidroxidului de sodiu. În principal aceste progrese se caracterizează prin realizarea unor anozi metalici stabili din punct de vedere dimensional. Aceşti anozi denumiţi DSA şi DSE sînt alcătuiţi din titan şi sînt acoperiţi la suprafaţă cu un strat de oxizi rezistenţi la acţiunea clorului şi avînd în acelaşi timp o conductivitate electrică foarte mare.

Prin introducerea acestor anozi se reduc investiţiile şi costurile de fabricaţie ale clorului ca efect al reducerii cantităţii de mercur necesară celulei drept catod, prin reducerea dimensiunilor celulei şi prin reducerea consumului de energie. Potenţialul anodic al acestor electrozi este mult mai redus decît în cazul anozilor de grafit şi este aproape egal cu cel teoretic. Aceşti electrozi permit, de asemenea, utilizarea unei densităţi de curent mai mare. Astfel, prin introducerea de electrozi de titan într-o instalaţie existentă cu o capacitate de producţie de 700 t/zi clor, producţia acesteia a crescut la 1 000 t/zi fără vreo modificare a celulelor. Durata de utilizare a electrozilor de titan este, de asemenea, mai mare decît a celor de grafit. În plus, în lipsa grafitului, nu se mai formează ca impurităţi la anod cantităţile mici de bioxid de carbon şi de hidrocarburi clorurate care impurifircă într-o oarecare măsură clorul rezultat. În prezent funcţionează cu anozi de titan celule de electroliză de 300 000 A şi sînt în curs de construcţie celule de 450 000 A în care electrozii de titan permit o densitate de circa 15 000 A/m². În domeniul fabricării pigmenţilor de bioxid de titan este de semnalat procedeul clorurant pus la punct de Montecatini-Edison care se caracterizează prin faptul că se desfăşoară pe cale uscată şi cu multe operaţii în fază de vapori. Minereul concentrat la un conţinut de peste 90% bioxid de titan este trecut în tetraclorură de titan cu ajutorul clorului în prezenţa cocsului ca agent de reducere în cuptoare cu pat fluidizat la temperaturi ce variază între 850 şi 1100°C. Tetraclorura de titan care rezultă este purificată de particulele solide antrenate din reactorul de clorurare şi apoi oxidată cu ajutorul oxigenului. Bioxidul de titan rezultat este separat de clor care se reintroduce în circuit. Cu toate avantajele pe care le prezintă prin simplitatea lui, procedeul descris prezintă dezavantajul de a fi limitat numai la utilizarea rutilului ca materie primă şi, în prezent se desfăşoară cercetări extinse pentru obţinerea unui rutil sintetic pornind de la ilmenită, adică pentru extinderea procedeului la o materie primă mai ieftină şi mai uşor accesibilă.

O integrare interesantă de semnalat în industria chimică anorganică o constituie utilizarea integrală a piritelor aplicată industrial la instalaţia de la Scarlino-Follonia din Italia. În această instalaţie prăjirea piritei conţinînd 35—39% sulf şi 35—39% fier are loc în reactoare cu pat fluidizat, din care rezultă bioxidul de sulf necesar fabricării a 2 200 t/zi acid sulfuric, 470 000 kWh/zi energie electrică din recuperarea căldurii de reacţie şi 1 500 t/zi hematită calcinată. Aceasta este redusă la magnetită prin injectarea directă de combustibil lichid într-un cuptor cu pat fluidizat. Magnetita rezultată astfel este purificată prin concentrarea magnetică obţinîndu-se un oxid de fier cu 67% fier la un nivel de producţie de 1 100 t/zi. Pulberea obţinută este peletizată într-un cuptor rotativ la temperatura de 1300°C, la care urmele de sulf sînt eliminate practic complet.

În cazul piritelor ce conţin şi alte elemente, ca plumb, zinc şi arsen şi a căror cenuşi nu pot fi utilizate în siderurgie s-a cercetat introducerea unei faze de clorurare în pat fluidizat al cenuşilor de pirită îndată după prăjirea acestora în vederea eliminării metalelor neferoase sub formă de cloruri volatile. În această variantă reducerea hematitei la magnetită are loc după clorurare, restul fazelor fiind identice procedeului descris anterior. În prezent se află în curs de experimentare o instalaţie-pilot în care urmează să se determine toţi parametrii necesari industrializării acestui procedeu în cazul folosirii unor pirite ce conţin şi metale neferoase.

Printre progresele mai importante din domeniul tehnologiei chimice organice menţionate în literatura de specialitate din ultimul timp sînt de semnalat următoarele:

— Sinteza izoprenului de înaltă puritate pentru obţinerea cauciucului *cis*-1-4-poliizoprenic pornind de la acetonă şi

acetilenă. Procedeul, pus la punct de SNAM-Progetti, constă din etinilarea acetonei în mediu de amoniac lichid la temperaturi între 10 şi 40°C şi la presiuni de 20 at în prezenţa unei soluţii de hidroxid de potasiu drept catalizator. Reacţia decurge cu un exces de acetilenă care este recirculată împreună cu solventul. Metilbutinolul obţinut pe această cale este separat de acetona nereacţionată şi recuperat sub formă de azeotrop cu apa la o concentraţie de 74%. Acest azeotrop este supus apoi unei hidrogenări selective pentru obţinerea metilbutenolului. Hidrogenarea decurge la presiuni între 5 şi 10 at şi la temperaturi variind între 30 şi 80°C în prezenţa paladiului coloidal drept catalizator. Faza următoare constă din deshidratarea metilbutenolului la izopren, la presiunea atmosferică şi la temperaturi variind între 250 şi 300°C, în prezenţa aluminei drept catalizator. Randamentul global de izopren este de 80% faţă de acetonă şi 85% faţă de acetilenă. Se afirmă că acest procedeu necesită investiţii reduse şi costuri de fabricaţie mici şi că se poate aplica industrial în condiţiile obţinerii acetilenei la un preţ convenabil.

— Obţinerea acetilenei prin combustia submersă a ţiţeiului este un procedeu pus la punct de către BASF şi industrializat în Italia într-o instalaţie cu o capacitate de producţie de 180 t/zi. Procedeul constă din introducerea unui oxigen de 98% într-un arzător cufundat într-un reactor umplut cu ţiţei. Presiunea de lucru este de 8 at, iar temperatura flacării de 1500°C. Gazele formate în timpul combustiei sînt răcite brusc de masa de ţiţei care înconjoară flacăra. Temperatura ţiţeiului în reactor este menţinută la 230—250°C. O parte din căldura de reacţie este utilizată pentru obţinerea aburului. O caracteristică importantă a acestui procedeu constă în faptul că tot negrul de fum format în timpul reacţiei este ars în însuşi reactorul de preparare a acetilenei. Din cercetările efectuate rezultă că pentru desfăşurarea procesului în bune condiţiuni procentul de negru de fum în ţiţei trebuie să varieze între 20 şi 30%.

Gazele ce se degajă din reactor sînt spălate mai întîi cu o fracţiune petrolieră şi apoi cu apă, înainte de a fi trimise la instalaţii de fracţionare. După spălare, gazele de reacţie au în medie 6,3% volume acetilenă şi 6,7% volume etilenă, alături de cantităţi mai mici de propilenă, butilenă şi butadienă. Raportul dintre acetilenă şi etilenă s-a constatat că este practic independent de compoziţia materiei prime. Randamentul în acetilenă este circa 16% greutate raportat la cantitatea de ţiţei folosită. Se afirmă că, datorită utilizării ţiţeiului brut ca materie primă, procedeul descris permite obţinerea acetilenei în condiţii mai convenabile decît procedeele convenţionale.

— Un procedeu interesant pentru obţinerea fluorclorderivaţilor a fost recent pus la punct în Italia. Este bine cunoscut faptul că diclordifluormetanul şi triclormonofluormetanul sînt larg utilizate la fabricarea ambalajelor prevăzute cu dispozitive de pulverizare a aerosolilor, consumul acestora în ţările din vestul Europei fiind estimat a atinge în anul 1970 circa 170 000 t. Aceste produse se prepară în mod obişnuit prin tratarea tetraclorurii de carbon cu acid fluorhidric. Noul procedeu experimentat la nivel de instalaţie-pilot constă din tratarea directă a metanului cu clor şi acid fluorhidric în fază gazoasă cu pat fluidizat, particulele în suspensie fiind cele ale catalizatorului. Temperatura de reacţie este de 450 şi 480°C. Din experimentările efectuate rezultă că gradul de conversie al metanului variază între 97 şi 99%, cel al acidului fluorhidric între 96 şi 98% şi cel al clorului între 98 şi 99%.

La fabricarea alchilbenzenilor liniari necesari detergenţilor biodegradabili, un nou procedeu elaborat recent constă din clorurarea *n*-parafinelor $C_{10} - C_{14}$ în absenţa luminii într-un reactor tubular la presiunea atmosferică şi la temperatura de 120—130°C. Este de semnalat faptul că dimensionarea reactorului s-a făcut pe baza unui model matematic al cineticii reacţiei cu ajutorul unui calculator electronic. În proces conversia clorului este practic completă, iar cantităţile de produse secundare, depuse pe pereţii reactorului sînt minime în raport cu alte procedee. Din reactor rezultă hidrocarburi monoclorurate cu un randament minim de 85%. Acestea sînt supuse alchilării cu benzen în prezenţa clorurii de aluminiu drept catalizator. Alchilbenzenii rezultaţi sînt separaţi din masa de reacţie prin fracţionare. Benzenul şi clorparafinele nereacţionate sînt separate de *n*-parafinele neclorurate din masa de reacţie rezultată după alchilare şi reintroduse în circuitul de fabricaţie la fazele respective. Acidul clorhidric rezultat ca subprodus la clorurarea *n*-parafinelor este purificat şi apoi valorificat ca materie primă în alte fabricaţii.

În fabricarea paraformaldehidei sînt de semnalat unele procese care permit obţinerea unor granule sferice cu un conţinut de formaldehidă de minimum 97%. Pentru obţinerea acestui produs soluţia de formaldehidă este supusă unei concentrări ce se realizează cu ajutorul unui evaporator cu filtru în două trepte. Soluţia astfel obţinută este trecută în nişte vase de maturare în care are loc realizarea unui echilibru de hidratare. După maturare soluţia este pulverizată pe la partea superioară a unui turn de granulare din care se evacuează pe la partea inferioară granule sferice de paraformaldehidă cu o concentraţie de circa 85%. Pentru atingerea unei concentraţii de 97%, paraformaldehida astfel preparată este supusă unei uscări suplimentare. Din experimentările efectuate a rezultat că cele mai indicate uscătoare pentru această operaţie sînt cele în pat fluidizat, sau cele cu transport pneumatic, ambele tipuri evitînd aglomerarea granulelor.

Pentru procesle de copolimerizare şi polimerizare s-a pus la punct un nou procedeu de fabricare a trioxanului, care pînă în prezent se obţinea prin condensarea formaldehidei în soluţie apoasă în prezenţa unor acizi folosiţi drept catalizatori, urmată de purificarea produsului rezultat. Noul procedeu constă din condensarea formaldehidei anhidre în fază gazoasă în pat fluidizat, în prezenţa de catalizatori, la presiunea atmosferică şi la temperaturi variind între 110 şi 140°C. Formaldehida destinată acestui proces este purificată în prealabil prin trecerea printr-o coloană în pat fluidizat cu răşini schimbătoare de ioni. Gazele care rezultă din reactor sînt răcite pentru ca trioxanul să cristalizeze şi să se separe de formaldehida nereacţionată ce se reintroduce în reactor.

Randamentul de trimerizare la o conversie este de 50%, iar randamentul total de trioxan este de peste 90% faţă de formaldehida utilizată. Catalizatorul folosit la trimerizare este periodic purjat cu un gaz inert.

În sinteza caprolactamei, toluenul capătă o importanţă crescîndă ca materie primă în comparaţie cu ciclohexanul sau cu fenolul datorită preţului de cost mai coborît al acestuia. Fabricarea caprolactamei din toluen cuprinde patru faze, şi anume: oxidarea toluenului la acid benzoic, hidrogenarea acidului benzoic la acid hexahidrobenzoic, nitrozarea acidului hexahidrobenzoic cu acid nitrosilsulfuric şi purificarea caprolactamei brute.

Oxidarea toluenului se realizează cu ajutorul aerului la presiune de 10 at şi la temperaturi variind între 150 şi 170°C în prezenţa unei sări solubile de cobalt drept catalizator. Randamentul în acid benzoic este de circa 35%. Cea mai mare parte din căldura de reacţie este valorificată sub formă de aburi. Toluenul nereacţionat este separat după oxidare şi reintrodus în circuit, iar acidul benzoic brut rezultat este purificat prin rectificare obţinîndu-se un produs cu o puritate de peste 99%. Fracţiunile uşoare conţinînd benzaldehidă şi alcool benzilic sînt reintroduse în reactorul de oxidare în timp ce fracţiunile grele de la baza coloanei sînt prelucrate în vederea recuperării cobaltului. Gazele reziduale rezultate la oxidarea toluenului conţinînd azot, oxigen, toluen, vapori de apă şi mici cantităţi de oxid şi bioxid de carbon sînt răcite sub presiune, iar produsele condensate sînt deshidratate şi apoi reintroduse în reactor. În aceste condiţii randamentul de oxidare al toluenului la acid benzoic este de peste 90%.

Hidrogenarea acidului benzoic se poate face fie cu hidrogen la presiunea de 100 at, fie cu gaz de sinteză din industria amoniacului, cu o presiune parţială a hidrogenului de circa 10 at, în prezenţa de catalizatori de paladiu pe suport de cărbune activ. Pentru recuperarea cantităţilor mici de paladiu ce ar putea fi antrenate de acidul hexahidrobenzoic acesta este distilat înainte de a fi supus lactamizării.

În procesul de nitrozare acidul hexahidrobenzoic este amestecat în prealabil cu oleum, iar soluţia rezultată este introdusă într-un reactor în mai multe trepte, în fiecare treaptă introducîndu-se separat acidul nitrozilsulfuric. Reacţia decurge la temperatura de 80°C cu o degajare puternică de căldură care este recuperată. Masa de reacţie este amestecată cu ciclohexan care se recirculă în proces. Soluţia acidă de caprolactamă este neutralizată cu amoniac şi trimisă în cristalizoare pentru separarea sulfatului de amoniu. Din analiza costurilor acestui procedeu la o capacitate de producţie de 40 000 t/an rezultă că investiţiile necesare în limita bateriei ating 16 mil. dolari, iar costul materiilor prime pe tona de caprolactamă atinge 218,8 dolari. Costul utilităţilor este estimat la 36,9 dolari pe tonă, iar cel al cheltuielilor directe la 34 dolari pe tonă. În aceste condiţii, estimîndu-se cheltuielile de amortizare la 80 dolari pe tonă şi de valorificare a sulfatului de amoniu la 61,5 dolari pe tona de caprolactamă, costul total al tonei de caprolactamă revine la 308,2 dolari pornind de la un preţ de 55 dolari pe tona de toluen şi de 240 dolari pe tona de hidrogen.

CHIMIE FIZICĂ, CINETICĂ, CATALIZĂ

Dozarea componenţilor prin măsurarea densităţii la sistemul binar bioxid-trioxid de sulf. În scopul stabilirii unei metode de analiză fizică a sistemului fără să se ia în considerare luarea unor mostre, autorii s-au îndreptat către densitate. În acest sens lucrările au fost dirijate, în special, către următoarele aspecte:

— Trasarea unor izoterme a densităţii într-un domeniu de temperatură cît mai larg.

— Stabilirea unor ecuaţii care să coreleze în mod direct compoziţia molară a soluţiei cu temperatura şi densitatea sa.

În afară de stabilirea unei metode exacte şi rapide de dozare, studiul amestecurilor de bioxid şi trioxid de sulf a permis ca să se verifice formarea unei asociaţii moleculare de tipul $SO_2 . 2SO_3$.

Manduit, Y. de. şi Weinreich, G. H., Chim. Ind. (Paris), Genie Chimique, **102**, nr. 2, iul. 1969, p. 230—232.

Studiul termodinamic al echilibrelor în sistemul bor—clor—hidrogen. Reacţia de reducere a triclorurii de bor cu hidrogen constituie procedeul cu cele mai largi perspective pentru obţinerea borului de înaltă puritate. S-a studiat sistemul bor-clor-hidrogen în intervalul de temperaturi cuprins între 1 000 şi 1 700°K şi s-a calculat randamentul de bor elementar obţinut în urma reacţiei de reducere în funcţie de temperatură. S-au efectuat calculele termodinamice privind reacţia de disproporţionare a monoclorurii de bor.

Krenev, V. A. şi Evdokimov, V. I., J. Neorgan. Him., **14**, nr. 7, iul. 1969, p. 1 966—1 970.

Interacţiune în sistemele dimetilformamidă—hidrocarburi. Se studiază unii parametrii fizico-chimici ai azeotropilor dimetilformamidei cu unele hidrocarburi care apar la sinteza izoprenului (izomerii dimetilvinilciclohexenei şi ai metilizopropilciclohexenei) folosindu-se pentru studiu o coloană de 120 tt. Pentru primul grup de substanţe este valabilă ecuaţia Margules; se dă dependenţa tensiunii de vapori şi a compoziţiei de temperatură. Pentru al doilea grup se aplică ecuaţia Van Laar. Formarea de azeotropi este legată de o modificare însemnată a gradului de asociere a dimetilformamidei. Se propune o ecuaţie de corelare a gradului de asociere cu compoziţia unor azeotropi ai dimetilformamidei cu nonan, *n*-octan, *n*-heptan şi metilizopropilciclohexenă.

Liakumovici, A. G., Pantuh, B. I., Abramov, I. E. şi Gumerova, V. S., J. Fiz. Him., **43**, nr. 7, iul. 1969, p. 1 878—1 880.

Comportarea alcoolilor $C_1 - C_5$ la cromatografia de gaz pe Carbowax 400. În scopul interpretării comportării gaz—cromatografice pe baze termodinamice, se studiază eluarea unor substanţe formînd legături de hidrogen, respectiv alcoolii primari, secundari şi terţiari $C_1 - C_5$, pe Carbowax 400. Se determină volumele specifice de retenţie şi se calculează coeficienţii de activitate şi funcţiile termodinamice de exces. Evaluarea contribuţiilor statistice la amestecarea moleculelor de diferite mărimi se face după Flory-Huggins, rezultatele fiind intrepretate pe baza teoriei soluţiilor asociate ideale. Diferenţele între secvenţa punctelor de fierbere ale alcoolilor şi ordinea eluării lor se datoresc diferenţelor în volumele moleculare. Interacţiunea alcool-Carbowax 400 (comparată cu cea a cloroformului etc.) este apropiată de cea dintre speciile asociate în probele de alcool pur, comportarea gaz-cromatografică putînd fi prezisă din presiunile de vapori şi coeficienţii de activitate după Flory-Huggens.

Bighi, C., Betti, A., Dondi, F. şi Francesconi, R., J. Chromatogr., **42**, nr. 2, iun. 1969, p. 176—182.

Adsorbţia substanţelor dizolvate în apă pe cocsuri de adsorbţie. II. Măsurători cinetice în reactor diferenţial la concentraţie exterioară constantă. În continuarea unor lucrări privind adsorbţia pe cocs în reactor cu agitare (Schrvuger, M. J., Jüngten, H. şi Peters, W., Chem. Ingr.-Tech. **40**, 1968, p. 903), se examinează desfăşurarea în timp a adsorbţiei din apă a piridinei, *p*-nitrofenolului şi acidului carminic. Aplicînd tehnica reactorului diferenţial, se calculează ecuaţiile aproximative, plecînd de la prezumţia că difuziunea în interiorul particulei este determinată de viteză. Cele 9 tipuri de cocsuri de adsorbţie studiate se deosebesc prin volumul porilor de adsorbţie (0—68,5 cm³/100 g), volumul porilor de conducţie (29—71 cm³/100 g) şi raza medie a porilor de adsorbţie. Desfăşurarea procesului de adsorbţie depinde iniţial de difuziunea prin pori, ulterior de difuziunea de suprafaţă.

Knoblauch, K., Jüntgen, H. şi Peters, W., Chem. Ingr.-Tech., **41**, nr. 14, iul. 1969, p. 798—805.

Cinetica extracţiei fierului cu ajutorul acidului diizoamilortofosforic. A fost cercetată cinetica extracţiei fierului cu ajutorul acidului diizoamilortofosforic din soluţii de acizi minerali, într-un larg interval de valori ale suprafeţei specifice a fazei apoase. Variaţia valorilor suprafeţei de separare s-a realizat prin intensificare treptată a regimului de agitare ale celor două faze. S-a stabilit că mărirea de cîteva ori a suprafeţei specifice de contact duce la o creştere considerabilă a vitezelor de extracţie, în acelaşi timp valoarea constantei de transfer de masă rămînînd practic constantă, ceea ce a dus la concluzia că etapa lentă a procesului de extracţie are loc la limita dintre faze. Transferul agentului de extracţie în faza apoasă nu reduce viteza procesului de extracţie.

Navroţkaia, V. A. şi Kletenik, I. B., J. Neorgan. Him., **14**, nr. 7, iul. 1969, p. 1 900—1 905.

Cinetica oxidării sulfurii de cadmiu. Deoarece studiul cineticii oxidării sulfurii de cadmiu prezintă un deosebit interes practic pentru alegerea regimului optim de prăjire a concentratelor polimetalice şi zincoase, au fost întreprinse cercetări în această direcţie, determinările fiind efectuate la temperaturi de 873, 953, 1003 şi 1158°K, cu debite variate de aer, şi la 953 şi 1 138°K cu adaosuri variabile de oxigen în aer. Termogramele au arătat că viteza procesului de oxidare creşte cu mărirea vitezei gazelor şi a concentraţiilor de oxigen. S-a stabilit că la temperaturi ridicate oxidarea are un caracter de difuziune, ridicarea temperaturilor de lucru facilitînd atît difuziunea exterioară, cît şi chimiosorbţia oxigenului la suprafaţa particulelor de sulfuri.

Vaniukov, A. V., Dimitrov, R. J. şi Bakirjiev, P. N., Ţvetn. Metalli, **42**, nr. 7, iul. 1969, p. 41—44.

Hidroliza alcalină a *sim.*-triazinelor punînd în libertate clor. Se studiază cinetica hidrolizei alcaline, între 0 şi 100°C, a unor *sim.*-triazine 2-clorsubstituite, avînd în poziţie 4 grupe etilamino-, dietilamino-, *n*- respectiv izopropilamino-, iar în poziţia 6 — grupe clor, metoxi, metiltio-, etc. Ecuaţiile stabilite corespund unor cinetici de ordinul II, pentru care se calculează energiile de activare (11—20 kcal). Dezactivarea atomului de clor este mărită de către grupa *o*-alchilhidroxilaminică în comparaţie cu 4,6-diaminosubstituirea. În seria monoclorderivaţilor, influenţa dezactivatoare asupra atomului de clor corespunde secvenţei $C_2H_5NH > CH_2 = CHCH_2NH > (C_1 - C_4 \text{ alchil})ONH > CH_2O > CH_3S > Cl$. Constantele de viteză ale hidrolizei alcaline se corelează satisfăcător şi pentru *sim.*-triazinele studiate corespunzător constantei din ecuaţia Hammett, datorită transferului efectului inductiv prin ciclul triazinic.

Bîhovskaia, T. N., Melnikova, I. A., Melnikov, N. N., Vlasov, O. N. şi Baskakov, I. A., J. Obs. Him., **39**, nr. 7, iul, 1969, p. 1 497—1 501.

Studiul spectroscopic şi roentgenografic al mecanismului reacţiei de condensare pe catalizator silico-aluminic. Se urmăreşte prin roentgenografie, spectroscopie în infraroşu şi rezonanţă paramagnetică de electroni formarea de produşi intermediari şi finali de condensare pe suprafaţa catalizatorului la cracarea *n*-hexadecanului (la 390°C, viteză volumară $1h^{-1}$, catalizator cu suprafaţă specifică 360 m²/g, volum specific al porilor 0,45 cm³/g, diametru mediu al porilor 60 Å, greutate specifică aparentă 0,69 g/cm³). În seria răşini — asfaltene — carboizi cresc atît gradul de aromatizare, cît şi de ordonare a structurii. Proprietăţile compuşilor intermediari,

separaţi în diverse faze ale procesului, demonstrează formarea treptată de cocs pe centrii activi. Se pun în evidenţă compuşii organometalici ai asfaltenelor şi carboizilor cu centrii aprotonici ai catalizatorului. Suprafaţa catalizatorului contribuie la ordonarea structurii pseudocristalitelor de cocs.

Levinter, M. E., Pancenkov, G. M., Galiakbarov, M. F. şi Tanatarov, M. A., J. Fiz. Him., **43**, nr. 7, iul. 1969, p. 1 779–1 782.

INGINERIE CHIMICĂ

Intensificarea proceselor de schimb de căldură şi masă cu ajutorul unei site pentru producerea turbulenţei. S-a cercetat efectul sitelor pentru producerea turbulenţei şi a sistemelor de site (reţele) asupra coeficienţilor locali de transfer de căldură şi de masă între elementele suprafeţelor interioare ale pereţilor ţevilor şi jetul de gaz care trece prin ţevi în domeniul numerelor Reynolds cuprinse între 15 000 şi 101 000. Coeficienţii, determinaţi experimental, de reducere a energiei de turbulenţă în funcţie de coeficientul de rezistenţă al reţelei au fost în concordanţă cu cei calculaţi teoretic de către Taylor. S-a stabilit că intensitatea proceselor de schimb de căldură creşte de circa trei ori atunci cînd coeficientul de rezistenţă al reţelei creşte de o sută de ori. În condiţii optime, utilizarea reţelelor pentru turbulenţă permite realizarea aceleiaşi intensităţi a proceselor de transfer ca într-un regim linear, însă la un consum de energie de 50 ori mai mic.

Moscicka, I., Przem. Chem., **48**, nr. 7, iul. 1969, p. 422–425.

Realizarea unor procese moderne de uscare în strat pseudofluid. S-au elaborat modele semiindustriale şi industriale de aparate de uscare în strat pseudofluid, cu suprafeţe rotative plane perforate, studiindu-se particularităţile hidrodinamice, transferul termic şi de masă. Aparatele (cu diametru 1 500 mm) sînt experimentate — cu o productivitate de 0,5–2,5 t/zi produs uscat — la uscarea poliacrilonitrilului şi a unor copolimeri. Se descrie sistemul de control şi reglarea; ca agent de uscare se foloseşte aer (2 000–5 000 m^3/h). Rezultatele sînt comparate cu cele ale unui sistem de distribuire de gaz staţionar. Se mai experimentează uscarea permanganatului de potasiu (cu aer la 110–130°C), a inhibitorului de coroziune atmosferică NDA (termolabil) şi a iodului.

Ghelperin, N. I., Kvaşa, V. B., Gorbakonev, V. P., Sereghin, I. M. şi Kuşvidenko, V. P., Him. Promisl., nr. 7, iul. 1969, p. 531–534.

Fotoreactoare pentru lichide cu temperatura de lucru pînă la 150°C cu dispozitiv universal pentru măsurarea gazului. Fotochimia soluţiilor la temperatura scăzută deschide căi noi în studiul substanţelor instabile care, la temperatură normală, se prezintă sub formă de produse intermediare cu viaţă scurtă.

După examinarea cîtorva aspecte esenţiale pentru construcţia fotoreactoarelor de temperatură joasă, se descrie detaliat aparatura respectivă de laborator cu funcţionare automată, aptă pentru studii preparative, termodinamice şi de cinetică. Această aparatură permite să se realizeze la temperaturi joase, care pot merge pînă la 150°C ($\pm$ 0,2°C) şi viscozităţi pînă la 500 cp, reacţii chimice de ordinul 0,2 mol/h, la un randament cuantic $\leqslant 1$. Volumele de gaz convertite sînt înregistrate.

Koch, E., Chem. Ingr.-Tech. **41**, nr. 16, aug. 1969, p. 916–922.

Utilizările centrifugei cu ax vertical. Utilizările cele mai frecvente ale centrifugei cu ax vertical sînt în domeniul separării solidelor de fluide. În ultima vreme însă, la acest capitol s-au adăugat noi perspective. Se tratează pe larg utilizarea acestui tip de utilaj la tratarea deşeurilor radioactive şi maselor schimbătoare de ioni făcînd referinţă la caracteristicile constructive şi modul de exploatare.

Cumberland, R. F. şi Broadbent, F, Chem. Process Eng, **50**, nr. 8, aug. 1969, p. 55–58.

Turnuri de răcire cu tiraj forţat. Se prezintă la nivelul cunoştinţelor actuale proiectarea şi construcţiile turnurilor de răcire cu tiraj forţat şi relaţiile teoretice de bază pentru schimbul de căldură şi de masă.

Sînt discutate condiţiile de exploatare, forma şi construcţia umpluturii, avantajele şi dezavantajele turnurilor de răcire cu tiraj forţat sau indus, precum şi datele minime necesare pentru proiectarea acestor tipuri de turnuri.

Hill, G. B., Chem. Proces. Eng., Heat Transfer Survey, 1969, p. 36–40.

Schimbătoare de căldură industriale. Sînt prezentate principalele tendinţe în anii 1968–1969 în construcţia şi proiectarea schimbătoarelor de căldură, cu menţionarea firmelor constructoare, precum şi liniile de dezvoltarea cercetării în acest domeniu.

Dintre problemele mai importante se menţionează grafitul (ca material de construcţie), simplu sau impregnat cu silice, care poate fi exploatat în condiţii de temperatură şi presiune mai ridicate decît pînă acum, schimbătoare de căldură din elemente tipizate care pot fi asamblate de beneficiar, schimbătoare de căldură pentru acid azotic şi medii corosive, elemente tipizate (discuri termice) care pot fi adaptate pentru răcire, uscare sau încălzire etc.

Murray, I., Chem. Process Eng., aug., 1969, p. 31–34.

Programarea matematică a dimensionării coloanelor de distilare a amestecurilor. Coeficienţii de activitate pentru un amestec bine definit se poate determina cu uşurinţă cu ajutorul ecuaţiei lui Wilson, iar fugacităţile cu ajutorul ecuaţiilor lui Redlich şi Kwong sau ecuaţiilor lui Chao şi Seader. În cazul unui amestec cuaternar compus din acetat de etil, alcool etilic, apă şi toluen, autorii dau elementele necesare pentru calculul echilibrelor binare. Se discută programul de calcul pentru dimensionarea coloanelor pentru amestecul respectiv, comparîndu-se variaţia concentraţiilor calculate cu cele măsurate în mod practic.

Se ajunge la o concordanţă satisfăcătoare între datele calculate şi cele măsurate.

Brandt, H. W. şi Reissinger, K. H., Chem. Ingr.-Tech., **41**, nr. 16, aug. 1969, p. 899–903.

COROZIUNE

Azotura de siliciu — un material refractar şi rezistent la coroziune. Azotura de siliciu, Si_3N_4, este un material refractar cu caracteristici superioare, avînd o rezistenţă la încovoiere de 15–20 kp/mm^2 la temperatura de 1 500°C. Azotura de siliciu prezintă de asemenea o mare stabilitate la acţiunea unor substanţe puternic corosive, ca: acizi minerali (inclusiv HF), săruri topite, zguri oxidice topite, sticlă topită. Azotura de siliciu nu este atacată de medii gazoase reducătoare, iar în atmosferă oxidantă se acoperă cu un strat protector de SiO_2, păstrîndu-şi stabilitatea pînă la temperatura de 1 600°C. În hidrogen gazos Si_3N_4 este stabilă pînă la temperatura de 1 250°C. Cu metale în stare topită, Si_3N_4 reacţionează violent, cu formare de siliciuri.

Feld, H. şi Gugel, E., Werkstoffe Korrosion, **20**, nr. 7, iul. 1969, p. 571–574.

Coroziunea aluminiului de puritate ridicată, a zincului şi a sticlei plexi prin cavitaţie în ape curgătoare. Într-o etapă iniţială, fenomenele de cavitaţie în apă rece şi caldă provoacă o mărire a rezistenţei la coroziune a aluminiului. S-a constatat însă, că încă în această etapă iau naştere o serie de microfisuri care constituie centri de iniţiere a coroziunii şi prin care se explică ineficienţa protecţiei catodice. Fenomene asemănătoare au loc şi în cazul zincului metalic. Sticla plexi absoarbe apă, ceea ce provoacă, ulterior, apariţia centrilor de iniţiere ai coroziunii în punctele cu structură mai slabă a materialului. A doua etapă a coroziunii prin cavitaţie se caracterizează, în cazul tuturor materialelor cercetate, prin accentuate pierderi în greutate şi o modificare pronunţată a suprafeţelor acestora. În a treia etapă, pierderile în greutate scad, probabil datorită faptului că apa, pătrunsă în fisuri, rămîne fixată în acestea şi formează un strat de protecţie.

Erdmann-Jesnitzer, F. şi Borbe, P. Chr., Werkstoffe Korrosion, **20**, nr. 7, iul. 1969, p. 583–595.

CHIMIA ANORGANICĂ

Formarea silicatului dublu de aluminiu şi sodiu hidratat în precipitatele provenite de la desilicierea soluţiilor de aluminat în industria aluminei. În cazul soluţiilor industriale de aluminat, obţinute prin leşierea sinterelor provenite din materii prime aluminoase sărace (de tipul nefelinelor), în timpul procesului de desilicicre şi de evaporare a soluţiilor devine posibilă formarea silicatului dublu de aluminiu şi sodiu, hidratat, de tipul mineralului cancrinit, cu compoziţia chimică

corespunzătoare formulei:

$$1{,}3Na_2O \cdot Al_2O_3 \cdot 1{,}87SiO_2 \cdot 0{,}3CO_2 \cdot 0{,}8H_2O.$$

Cancrinitul diferă de aluminosilicatul hidratat de sodiu de tipul sodalitului prin prezenţa anizotropiei, indicele de refracţie al luminii mai ridicat şi structura radială a agregatelor cristaline, care se grupează în formă de sferolite.

Novolodskaia, A. A. şi Avdeeva, T. I., Ţvetn. Metalli, 42, nr. 7, iul. 1969, p. 57–60.

Sistemul reciproc din metafosfaţi şi tetraboraţi de potasiu şi sodiu. Sistemul ternar reciproc din metafosfaţi şi tetraboraţi de sodiu şi potasiu prezintă un deosebit interes practic, datorită extinderii pe care au căpătat-o în ultima vreme utilizările amestecurilor de acest tip ca lubrifianţi termostabili şi lubrifianţi utilizaţi la prelucrarea metalelor prin tăiere. S-a stabilit diagrama fuzibilităţilor în sistemul adiagonal reciproc K, Na / PO_3, B_4O_7, în care s-au delimitat opt zone de cristalizare ce se întîlnesc în trei puncte eutectice şi două puncte de transformare. Pentru prima dată s-au studiat sistemele: $(KPO_3)_2 - K_2B_4O_2$ şi $(NaPO_3)_2 - Na_2B_4O_7$.

Bergman, A. G. şi Semeniacova, L. V., J. Neorgan. Him., 14, nr. 7, iul. 1969, p. 1 976–1 978.

Studiul termoanalitic şi roentgenografic al sistemelor cloruri alcaline/clorură de calciu. Cercetarea cu ajutorul analizei termodiferenţiale şi roentgenografice a sistemelor $CsCl/CaCl_2$ şi $RbCl/CaCl_2$ a dus la descoperirea (pe lîngă compuşii cunoscuţi anterior) a unor noi cloruri duble Cs_2CaCl_4, $Cs_3Ca_2Cl_7$ şi $Rb_3Ca_2Cl_7$, care se topesc incongruent şi sînt izotipice cu compuşii corespunzători de cadmiu. A fost identificată o categorie de compuşi cu formula generală $AMeCl_3$ (A = metal alcalin, Me = Ca) şi s-au identificat compuşii: $CsCaCl_3$, cristalizat în reţeaua cubică de tipul perowskitului; $RbCaCl_3$ – pseudocubic şi $KCaCl_3$ – tetragonal.

Seifert, H. J. şi Langenbach, U., Z. Anorg. Allg. Chem., 368, nr. 1–2, iul. 1969, p. 36–43.

Proprietăţile specifice ale oxidului roşu de fier sintetic. Din clorură ferică se precipită cu amoniac şi în prezenţă de carbonat de calciu fin măcinat, hidroxidul de fier. Deshidratarea precipitatului gelatinos de hidroxid se poate face fie prin încălzirea dispersiei de la 170 la 190°C în autoclave, fie în prezenţă de ioni la o temperatură precisă.

După uscare de la 105 pînă la 110°C, oxidul este cercetat cu microscopul electronic, raze X, analize termogravimetrice şi termodiferenţiale, determinîndu-se suprafaţa specifică şi diametrul particulelor.

Oxidul se identifică ca α-Fe_2O_3, iar forma particulelor apare în general, sferică. Produsul mai cuprinde cantităţi limitate de apă, care este fixată prin adsorbţie între particule. În prezenţă de combinaţii ionice şi în funcţie de temperatură şi de durata operaţiei poate fi mărită suprafaţa şi, de asemenea, diametrul particulelor.

Ghanem, N. A. şi Girgis, B. S., Farbe Lack, 75, nr. 9, sept. 1969, p. 839–844.

Polarografia pămînturilor rare. Se trece în revistă polarografia lantanidelor.

După discutarea stadiilor posibile de oxidare, comportamentul polarografic este tratat în legătură cu solvenţii folosiţi (mediu apos sau neapos) făcîndu-se distincţie între solvenţii organici şi sărurile topite. Se indică utilizarea coloranţilor azoici pentru obţinerea unei sensibilităţi cît mai avansate. În final se fac determinări pe cale polarografică ale constantelor de stabilitate a complecşilor pămînturilor rare şi se propun cîteva aplicaţii practice.

Lagrou, A. şi Temmerman, E., Ind. Chim. Belge, 34, nr. 7, şi 8 iul.-aug. 1969, p. 619–632.

INDUSTRIE ANORGANICĂ. ÎNGRĂŞĂMINTE

Fixarea azotului fără a se recurge la procedeul Haber. Se face o scurtă descriere a procedeului studiat la universitatea Stanford (SUA) prin care azotul este fixat de diizopropoxidul de titan sub forma unui complex stabil, care, în prezenţa unui reducător, se reduce la nitrură. Aceasta poate fi hidrolizată în continuare la amoniac cu regenerarea compusului de titan iniţial.

Pînă în prezent randamentul de trecere a fost în medie de 65%.

* * * Nitrogen, nr. 60, iul.-aug. 1969, p. 44.

Îngrăşăminte granulate sau peletizate. Ţinînd cont de avantajele şi dezavantajele fiecărui tip, se trece în revistă principalele metode de granulare şi peletizare, tipurile de utilaje folosite şi parametrii de lucru, condiţiile pe care trebuie să le îndeplinească produsul finit etc. Se prezintă o comparaţie economică între cele două procedee sub aspectul consumului specific de abur, energie electrică, apă de răcire şi costurile unitare.

Vermede, J., Nitrogen, nr. 60, iul.-aug. 1969, p. 29–33.

Îngrăşăminte cu degajare treptată a azotului. Pentru ca îngrăşămintele să fie eficiente, substanţele active trebuie furnizate plantei atunci cînd este nevoie. Ploile şi intemperiile, în general, fac ca din substanţa aplicată, să se piardă în medie circa 40%. La un consum mondial de 27 mil. t de azot (preţ mediu circa 200 dolari/t), rezultă o pierdere anuală de circa 2 miliarde dolari. Pentru a îmbunătăţi eficienţa şi reduce pierderile, în ultima vreme s-a trecut la fabricarea îngrăşămintelor cu acţiune lentă, respectiv cu eliberare treptată a substanţei active.

Lucrarea descrie principalele tipuri din această grupă ca, de exemplu: uree-formaldehidă, condensat uree-crotonaldehidă, triazine, izobutiridendiurea (IBDU), oxamidele etc., sub aspectul tehnologiilor şi metodelor de aplicare. Eforturile principale se îndreaptă în prezent pentru reducerea preţului de cost, care face ca toate aceste produse să nu fie în prezent competitive cu îngrăşămintele clasice.

* * * Nitrogen, nr. 60, iul.-aug. 1969, p. 24–28.

METALE NEFEROASE ŞI RARE

Oxidarea molibdenitelor prăjite cu soluţii concentrate de acid azotic. În practică, prăjirea molibdenitelor (concentrate cu un conţinut de 70–90% MoS_2) se efectuează la temperaturi de 560–580°C, fără a se putea realiza o oxidare totală a MoS_2 pînă la MoO_3, pentru a se evita pierderile de MoO_3 prin volatilizare. S-a stabilit experimental că o oxidare suplimentară a concentratelor prăjite se poate realiza prin tratarea acestora cu soluţii de acid azotic concentrat (65% HNO_3), urmată de leşiere cu soluţii amoniacale. Procedeul permite obţinerea unor randamente de extracţie pînă la 93%.

Wlodyka, J., Rudy Metale Nieżelazne, 14, nr. 6, iun. 1969, p. 322–326.

Cercetări pe linia prelucrării minereurilor sărace de mangan (asbolan). S-au cercetat condiţiile optime de leşiere hidrometalurgică a unui minereu oxidic sărac de mangan (asbolanul), cu un conţinut de circa 27% Mn, 15,7% Fe, cantităţi mici de aluminiu, zinc, cobalt, cupru ş.a. S-a stabilit că solubilizarea MnO_2 decurge satisfăcător în cazul leşierii cu soluţii concentrate de HCl (peste 4 moli HCl/l), la temperatura de ordinul 80–90°C.

Gorzelany, W. şi Krysiak, M., Rudy Metale Nieżelazne, 14, nr. 5, mai 1969, p. 258–260.

Leşierea minereurilor sărace de mangan de tip asbolan cu acid clorhidric în prezenţă de clorură de calciu sau clorură de sodiu. Leşierea minereurilor oxidice sărace de mangan cu acid clorhidric concentrat (4 moli/l) decurge cu mult mai intens în cazul adăugării în soluţia de leşiere a unor soluţii de cloruri. Adaosurile de NaCl şi $CaCl_2$ permit utilizarea pentru procesul de leşiere a unor soluţii de HCl cu mult mai diluate, decît în cazul absenţei clorurilor, rezultatele optime obţinîndu-se la leşieri cu soluţii de HCl cu concentraţiile pînă la 4 moli/l, în prezenţa a 4 moli/l NaCl sau 2 moli/1 $CaCl_2$, la temperaturi de 80–90°C.

Gorzelany, W. şi Krysiak, M., Rudy Metale Nieżelazne, 14, nr. 6, iun. 1969, p. 330–331.

SUBSTANŢE PURE. SEMICONDUCTOARE

Creşterea monocristalelor de seleniură de cadmiu cu conductibilitatea prin goluri. Pornind de la seleniură de cadmiu pulbere de înaltă puritate, prin sublimări repetate în vid, s-a obţinut un produs cu un conţinut foarte mic de impurităţi volatile. Sublimarea s-a efectuat în tuburi din cuarţ, cu suprafaţa interioară polizată, care se spălau în prealabil cu apă bidistilată şi se calcinau în vid. Pentru omoge-

nizarea produsului, tuburile cu CdSe se menţineau timp de 5—10 ore sub un vid de 10^{-5} mm Hg, la temperaturi de 300—700°C. Apoi se introducea în interiorul tubului seleniu metalic pur, amestecul se încălzea din nou în vid şi se răcea tot în vid pînă la temperatura ambiantă. Se suda tubul în vid ($\sim 10^{-5}$ mm Hg) şi se introducea fiola obţinută pentru sublimare cu unul din capete într-un cuptor avînd temperatura de 1100±5°C. La capătul „rece" (500 + 50°C) sublimau cristalele de CdSe dotate cu o conductibilitate electrică de tip *p*.

Baubinas, R. V., Vaitkus, I. I. şi Vişceakas, I. K., Neorgan. Materialî, 5, nr. 6, iun. 1969, p. 1 005—1 007.

Determinarea coeficientului de repartiţie a calciului în siliciu. În literatura privind sistemul calciu-siliciu se întîlnesc menţionaţi trei compuşi, — $CaSi_2$, CaSi şi Ca_2Si, — dar nu există date privitor la comportarea calciului în siliciul monocristalin. Cercetările efectuate în acest scop au dus la stabilirea valorilor coeficienţilor de repartiţie a calciului în siliciul metalic pentru diferite viteze de trecere în decursul procesului de topire zonară cu zonă plutitoare. Valoarea coeficientului de difuziune a calciului în siliciul topit este de $2{,}3 \cdot 10^{-5}$ cm^2/s.

Denisova, L. A., Saharov, B. A., Sokolov, E. B. şi Horvat, A. M., Neorgan. Materialî, 5, nr. 6, iun. 1969, p. 995—999.

RADIOCHIMIE

Radioliza prin impuls la presiuni înalte. Se descrie o aparatură permiţînd studiul spectrelor de absorbţie şi a vitezelor de reacţie a electronilor hidrataţi generaţi prin radioliză de impuls la presiuni pînă la 1000 at. Aparatura se compune dintr-un sistem de presiune înaltă (cuvetă de presiune înaltă cu ferestre de safir, generator de presiune, manometru şi anexe din oţel tip V2A), dintr-un sistem optic (cuveta de presiune înaltă este în calea razelor unui spectrofotometru) şi un accelerator linear de electroni, care poate da pînă la 300 impulsuri de electroni cu o durată de cîte 5 μs. La o energie de 10 MeV, se obţin curenţi de impuls pînă la 500 mA. Sistemul descris este verificat pe studiul dependenţei spectrelor de absorbţie şi a duratei vieţii electronilor solvataţi, în funcţie de presiune, în apă, precum şi a reacţiei asemănătoare, în amoniac lichid.

Schindewolf, U., Lang, G. şi Kohrmann, H., Chem., Ingr.-Tech., 41, nr. 14, iul., 1969, p. 830—832.

CHIMIE ORGANICĂ

Sinteza esterilor acidului peroxicrotonic şi spectrele lor în infraroşu. Se sintetizează prin reacţia dintre sărurile de sodiu ale hidroperoxizilor respectivi şi clorura acidului crotonic următorii esteri ai acidului peroxicrotonic: *terţ*-amilic, dimetil-etinil-metilic, cumilic, *p*-clor-, *p*-brom- şi *p*-nitrozocumilic. Hidroperoxizii se obţin prin autooxidarea compuşilor de bază, iar sinteza esterilor are loc la 0—5°C în tetraclorură de carbon. Se dau principalele constante fizice ale substanţelor preparate, precum şi caracteristicile lor spectroscopice.

Padalka, I. Z., Pucin, V. A., Iurjenko, T. I. şi Mamciur, L. P., J. Org. Him., 5, nr. 6, iun. 1969, p. 1 021—1 023.

Cercetări în domeniul chimiei oxizilor organici. XXXIV. Adiţia radicalică a tiolilor la α-oxizi. Se adiţionează metan-, etan-, benzen- şi *p*-toluentioli la α-oxizi nesimetrici de alchene (propenă, stiren), epiclorhidrină şi la monoxizii unor 1,3-diene (butadienă, izopren, cloropren). Drept iniţiatori se folosesc peroxizii de benzoil, tetrafenilhidrazină, butil şi radiaţii ultraviolete. Tiolii se adiţionează la α-oxizii alchenelor cu formare de oxisulfuri (după regula lui Krasuski), iar la α-oxizii dienelor de preferinţă în poziţia 1,4.
Se dau constantele fizice ale substanţelor obţinute, inclusiv spectrele în infraroşu.

Hazemova, L. A. şi Albiţkaia, V. M., J. Org. Him., 5, nr. 6, iun. 1969, p. 1 008—1 011.

Sinteza unui analog polifluorurat al cloramfenicolului. Pentru corelarea activităţii antimicrobiene a derivaţilor cloramfenicolului cu caracteristicile geometrice şi electroinductive ale substituenţilor, se sintetizează dl-eritro- şi dl-treo-1-(pentafluorfenil)-2-diclor-acetilamino-1,3-propandiolii, analogi fluoruraţi ai cloramfenicolului. Se descriu proprietăţile fizice ale substanţelor şi căile de obţinere — condensarea pentafluorbenzaldehidei cu β-nitroetanolul, respectiv condensarea l-(pentafluorfenil)-2-nitroetanolului cu paraformaldehidă, dîndu-se condiţiile de reacţie şi caracteristicile intermediarilor. Separarea eritro-treo s-a făcut prin cristalizare din soluţii apoase.
Se indică modul de stabilire a structurii sterice.
Sînt în curs experimentările pentru determinarea activităţii biologice a probelor obţinute.

Petrov, V. P. şi Barhaş, V. A., J. Obs. Him. 39, nr. 7, iul. 1969, p. 1 615—1 618.

INDUSTRIE ORGANICĂ

Obţinerea izopropilclorbenzenului prin alchilarea clorbenzenului cu propenă în prezenţa acidului fluorhidric. Se dau rezultatele experimentărilor alchilării clorbenzenului la 20°C cu propenă, în prezenţă de acid fluorhidric. Se descrie dependenţa formării de mono-, di-şi triizopropilderivat de raportul molar acid fluorhidric: clorbenzen, la diferite rapoarte propenă: clorbenzen, variaţia compoziţiei alchilatului şi se indică reacţiile de disproporţionare, izomerizare, polimerizare etc. avînd loc în prezenţa acidului fluorhidric. Se obţin — după prelucrare — *p*-izopropilclorbenzen, izomerul orto, cum şi di- şi tri-derivaţi. Se descrie o schemă tehnologică de principiu pentru acest proces, cu interes industrial.

Platkina, N. I., Ghein, N. V., Pliusnin, V. G., Butina, I. V. şi Şevcenko, N. A., Him. Promîsl., nr. 7, iul. 1969, p. 501—504.

PETROCHIMIE

Metodă de estimare a producţiei petrochimice. S-a elaborat o metodă destul de exactă de a se prevedea volumul de producţie pentru un anumit produs, pe baza evoluţiei producţiei unui număr de 53 de produse chimice. Relaţia dintre producţia cumulată şi timp (ani de la anul de bază convenţional ales) este o funcţie logaritmică.
Producţia în viitor poate fi estimată în acest mod pe baza ecuaţiei:

$$\sum P = P_0 \cdot t^n$$

în care P reprezintă producţia anuală, t — numărul de ani scurşi de la anul de bază, iar P_0 şi n—constante, care se determină pe baze de date statistice.

Jackson, J. W. şi Black, J. H., Hydrocarbon Processing, 48, nr. 7, iul. 1969, p. 143—146.

CHIMIE ANALITICĂ

Separarea simplă şi rapidă a pesticidelor prin cromatografie pe poliamide. Se descrie o metodă pentru determinarea şi identificarea compuşilor organofosforici cloruraţi şi carbamaţi prin cromatografie pe strat subţire de poliamide, developare succesivă cu bromfluoresceină-*o*-toluidină şi expunere la raze ultraviolete. Se dau valorile R_f pentru DDVP, Malathion, Diszinon, Ethylparathion, Methylparathion, Sumithion, Ethion, Lindane, Endrin, Aldrin, DDT, Kelthane, Sevin şi Zineb. Cantităţile minime detectabile sînt 0,1 μg compuşi organofosforici, 2 μg hidrocarburi clorurate şi 0,5 μg carbamat.

Wang, R. T. şi Chou, S. S., J. Chromatogr., 42, nr. 3, iul. 1969, p. 416—418.

Cromatografie la temperatură programată cu mai multe cuptoare independente. I. Influenţa programului asupra timpilor de retenţie. Spre a se evita unele din inconvenientele metodei cromatografiei de gaze cu temperatură programată, se elaborează o metodă cu mai multe cuptoare aşezate de-a lungul coloanei şi a căror încălzire este independentă. Se introduc astfel doi parametrii suplimentari: momentul în care începe încălzirea fiecărui cuptor şi cantitatea de căldură dată de fiecare din ele. Se descrie o aparatură de acest tip (cu coloană din oţel inoxidabil, de 2,10 m, avînd bobinate succesiv 4 rezistenţe identice, de cîte 50 ohmi) pe care este experimentată separarea alcanilor C_6 — C_{12}. Se discută influenţa numărului de cuptoare, a temperaturii fiecăruia, a programului de încălzire şi se prezintă timpii de retenţie rezultaţi, constatîndu-se o supleţe mai mare a metodei faţă de cele uzuale.

Fatscher, M. şi Vergnaud, J. M., J. Chromatogr., 42, nr. 3, iul. 1969, p. 297—303.

Utilizarea pompei Perpex LKB 10200 ca biuretă pentru titrări automate în domeniul macro, micro şi submicro. Se descriu modificările minime (cuplarea cu un al doilea motor sincron antrenînd un înregistrator pe bandă, fixarea mai rigidă a tubului de cauciuc siliconic), calibrarea şi modul de folosire a unei pompe peristaltice Perspex LKB 10200 ca biuretă automată. Folosindu-se pentru fiecare tip de soluţie un tub propriu din cauciuc siliconic şi două tipuri de reducţii (putînd fi schimbate în 2 min), dispare necesitatea curăţirii intermediare a biuretei şi se pot face titrări cu cantităţi între 20 μl şi 15 ml, în 1—7 min. Calibrarea se face pe baza numărului de rotaţii ale motorului. Abaterea medie în titrări automate variază de la 2% (la titrări cu 21 μl) la 0,6% (la 300 μl) şi de la 0,3% (la 1 ml) la 0,1% (la 13 ml).

Slanina, J., Frintrop, P. C. M., şi Griepink, B., Z. Analyt. Chem., **246**, nr. 1, iun. 1969, p. 28—30.

Comportarea chimică şi determinarea de mici cantităţi de telur. Se studiază comportarea soluţiilor de Te(IV) şi Te(VI) în concentraţii de la 0,7 μg/ml la 9,1 μg/ml în diverse condiţii: conservare, evaporarea soluţiilor, sublimarea sărurilor de amoniu, filtrare. Se mai urmăresc pierderile în telur în cadrul diverselor procese de solubilizare (cu acid sulfuric — acid azotic, percloric sau fluorhidric, acid azotic—perclorat etc.), de ardere sau de topire. Se experimentează procedee de precipitare a telurului elementar, de coprecipitare (cu hidroxid feric, cu hidroxid de aluminiu, cu seleniu etc.) şi extracţia cu diverse tipuri de substanţe. Pe baza concluziilor se descriu şi se analizează comparativ metodele de dozare a telurului (fotometric ca telur elementar, iodometric sau cu diverşi compuşi organici etc., polarografic, prin absorbţie atomică, prin activare cu neutroni, spectrografie). Se recomandă metode moderne polarografice, absorbţia atomică (mai puţin sensibilă dar foarte selectivă şi fără interferenţe) şi activarea cu neutroni (ca cea mai sensibilă).

Lucrarea are 120 referinţe bibliografice.

Bock, R. şi Tschöpel, P., Z. Analyt. Chem., 246, nr. 2, iul. 1969, p. 81—108.

APE REZIDUALE ŞI POLUARE

Utilizarea proceselor de biosorbţie pentru purificarea apelor reziduale din industria chimică. Biosorbţia nu poate asigura purificarea într-o singură treaptă a apelor reziduale din industria chimică, care conţin majoritatea impurităţilor în formă dizolvată; ea poate fi însă aplicată cu succes drept primă treaptă de purificare biologică a apelor reziduale. Cercetările au arătat că în cazul utilizării mîlurilor regenerate active, ca agent de purificare, durata optimă de contact dintre apele reziduale şi mîlul activ, independent de gradul de poluare al apelor este de 0,75—1,0 ore, obţinîndu-se o reducere a consumului de oxigen de circa 40%. Procesele de biosorbţie prezintă avantajele unui contact bun între ape reziduale şi agentul de purificare, a realizării unui grad de purificare avansat şi a unei regenerări practic totale a precipitatului activ.

Stasiak, M., Przem. Chem., **48**, nr. 7, iul. 1969, p. 426—428.

Purificarea gazelor de bioxid de sulf. Cantităţi importante de bioxid de sulf sînt eliminate în atmosferă de uzinele siderurgice, de metalurgie neferoasă şi de centralele energetice care consumă cărbuni şi păcură. Reţinerea bioxidului de sulf produs de aceste unităţi prezintă interes nu numai din punctul de vedere al poluării atmosferice ci şi în vederea valorificării sulfului din gazele deşeu. Se descriu principalele direcţii moderne în vederea protecţiei atmosferice şi se face o analiză critică a procedeelor actuale de reţinere a SO_2. Se prezintă un studiu tehnico-economic al procedeelor de purificare a gazelor de combustie eliminate de termocentrale.

Pinaev, V. A. şi Moşarov, V. I., Vses. Him. Obsc. Mendeleeva, **14**, nr. 4, 1969, p. 394—399.

Captarea ceţii de acid sulfuric. Principalele surse de poluare atmosferică cu ceaţă de H_2SO_4 sînt secţiile de fabricaţie din industria acidului sulfuric (secţiile de contact, de cataliză umedă, turnurile, secţiile de concentrare). Se prezintă date privitor la gradul de poluare datorit diferitelor secţii de fabricaţie şi se descriu instalaţiile utilizate în vederea capătării ceţii acide. Se dau schemele filtrelor utilizate în U.R.S.S. şi se analizează eficienţa acestora.

Şahov, G. F., J. Vses. Him. Obsc. Mendeleeva, **14**, nr. 4, 1969, p. 426—341.

DIVERSE

Stabilitatea curenţilor în circuite închise. Pînă în prezent, stabilitatea curenţilor în circuit închis era apreciată pe baza criteriilor cvasi-statistice. Autorii demonstrează că acest mod de apreciere prezintă unele deficienţe. Se stabilesc criterii de stabilitate cinetică pentru circuitele curenţilor simpli. Se demonstrează astfel că în cazul curenţilor lichizi şi electrici, nu se pot aplica aceleaşi criterii ca în cazul curenţilor de căldură. Aceasta se datoreşte faptului că în prezentarea analitică a primilor două cazuri intervine totdeauna un element care contracarează modificarea curentului (în cazul obişnuit, aceasta este inerţia, iar în cazul curentului electric, autoinducţia). În cazul fluxului de căldură un astfel de element nu există.

Grassmann, P. şi Ziegler, H., Chem. Ingr.-Tech., **41**, nr. 16, aug. 1969, p. 908—915.

REVISTA DE CHIMIE, organ al Ministerului Industriei Chimice şi al Consiliului Naţional al Inginerilor şi Tehnicienilor din Republica Socialistă România (C.N.I.T.). Revista este editată de Centrul de documentare al industriei chimice şi petroliere. Redacţia: Bucureşti, Bd. N. Bălcescu nr. 16, Sectorul I, telefon 16.78.78. Abonamentele pentru biblioteci, cabinetele tehnice, individuale se pot achita în numerar sau în contul nostru de virament: Centrul de documentare al industriei chimice şi petroliere, telefon 14.72.10/176, Bd. N. Bălcescu nr. 16, cont 640—301—13, Banca Naţională a Republicii Socialiste România. Filiala Sector I, Bucureşti. Tarif pentru întreprinderi: lei 160 anual. Tarif pentru abonamentele individuale: lei 30 anual. Preţul unui exemplar: lei 8.

Taxele poştale plătite în numerar conform aprobării D.G.P. nr. 10/50/1968
Tiparul executat la Întreprinderea poligrafică «ARTA GRAFICĂ», Calea Şerban Vodă nr. 133—135, Bucureşti

Index 43404

E 1446

Index alfabetic al autorilor

A

Actarian R., 4, 231
Aftalion Henriette, 3, 181; 5, 283
Aiteanu Elena, 1, 28; 8, 483
Albert F., 3, 181; 5, 283
Albu C., 7, 400
Albu Magdalena, 3, 173
Albulescu P., 1, 47
Alexandrescu F., -9, 561
Aloman A., 5, 201; 5, 268; 9, 507
Andreescu G., 1, 47
Andrei C., 12, 713
Angelescu Em., 9, 521
Anghelescu N., 3, 147; 5, 248; 6, 361
Apostolache S., 1, 35; 10, 595
Armeanu V., 3, 174; 4, 226; 5, 290
Arsenescu N., 11, 668
Aşteleanu Maria, 1, 51
Atanasiu I. 12, 735
Axente D., 10, 592; 11, 671
Axinte I., 11, 677

B

Baciu I., 5, 305
Badea L., 4, 231; 12, 749
Baiulescu G., 12, 761
Balog A., 1, 28
Barbu I., 4, 209; 9, 339; 12, 739
Bălcești Ionescu M., 10, 613
Bădilescu I. I., 1, 11
Bălăiță C., 4, 193; 7, 400; 9, 552; 7, 400
Bărbulescu N., 1, 3; 3, 129; 4, 193; 6, 373; 7, 422; 9, 552
Bărbuş A., 1, 37
Belcher R., 12, 757
Benari S., 6, 356
Beral E., 8, 498
Bernstein A., 8, 490
Beu L., 1, 28
Bikova L. N. 9, 551
Bilţu Cosma Mihaela, 6, 352
Boabă Al., 8, 457
Boerescu M., 5, 295; 6, 356
Boeriu C., 6, 356
Bogdan M., 1, 13; 3, 133; 7, 393
Boian M., 7, 429
Bornaz C., 3, 129; 6, 373
Bökényi A., 10, 637
Brasat Gabriela, 1, 29; 5, 307; 12, 754
Braşoveanu N., 6, 356
Bratu Em., 7, 423; 9, 547
Brekner K., 10, 621
Brodman F., 3, 143
Bucur F., 8, 490
Buda I. V. 8, 484
Bunuş Fl., 1, 19

C

Calciu N., 9, 525
Caleţeanu C., 3, 153
Caranfil Gh. , 8, 480
Cariati Vittoria, 9, 555
Cătălina E., 10, 606
Cazacu C., 5, 295
Ceauşelu C., 2, 97; 4, 236
Circo Gh. A., 2, 83
Circo Gh., 6, 375
Ciuştea G., 4, 216
Cocu F. G., 1, 3
Coculescu Gr., 6, 356
Constantinescu A., 6, 356
Constantinescu D., 12, 735
Constantinescu M., 2, 69
Constantinescu T., 2, 96
Corcovei Emilia, 9, 539
Cormoş Alexandra, 2, 105
Cosma Bilţu Mihaela, 6, 352
Cosma Vera, 9, 537; 11, 662
Costin D., 7, 401
Cotigă Maria, 5, 283
Cristea G. 6, 371
Crişan T., 4, 227; 10, 628; 11, 667
Csomotanyi L., 6, 345; 7, 405
Csizek I., 6, 381
Cutcutache *A.*, 11, 673

D

Daneş F., 4, 218
David B., 4, 243
Deleanu I., 6, 356
Demetrescu S., 7, 443
Diaconescu A., 8, 473
Diezko R., 11, 686
Dimian A., 7, 423
Dimitriu Al., 4, 214
Dimofte Lidia, 2, 68
Dinescu A., 12, 727
Dinu N., 7, 422
Drimer D., 11, 663
Drimuş I., 1, 25
Duldner I., 11, 649
Dura Mihaela, 5, 291

E

Enache Ştefania, 2, 96
Enescu Ileana, 4, 209

F

Falk E , 12, 739
Făgărăşanu C., 5, 283
Feţeanu P. 3, 143
Filip I., 11, 686
Firoiu C., 5, 303
Floarea O., 7, 423
Floru L., 12, 717

G

Gaidargiu V., 8, 496
Gamenţi Vera, 2, 90
Gatman Elena, 4, 209
Georgescu Carmen, 4, 227; 11, 667
Ghersin Z., 11, 689
Gioabă A., 6, 357
Goga P., 12, 739
Gothard Fr., 1, 29; 5, 307; 12, 754
Gonczy F., 1, 28
Gram D., 9, 570
Greff C., 4, 193; 6, 373; 7, 422; 9, 552
Grigorescu I., 6, 381
Grigoriu D., 1, 13; 3, 133; 7, 393

H

Hogea I., 1, 10
Hudea I., 5, 295; 6, 356

I

Iacob Carmen, 1, 29; 5, 307; 12, 754
Iacobescu D., 4, 197; 5, 287
Iacobescu Silvia, 4, 197
Ianoş Virginia, 6, 352
Ichim D., 4, 201
Ilie V., 1, 43; 12, 761
Ioanovici Marina, 1, 41
Ionescu O., 5, 303
Ionescu P., 5, 325
Ionescu T. D., 9, 567
Ioniţă Gh., 6, 345; 7, 405
Ioviţă Clara, 7, 397; 11, 653
Ioniţă V., 9, 525; 11, 653
Ivănuş Gh., 12, 749

J

Javoronkov N. M., 2, 91; 3, 169
Jinescu C. I., 9, 547
Jobi P., 1, 1
Józsa P., 7, 401
Jurcovanu V., 9, 533

K

Kaszoni Fr., 11, 683
Katona V., 3, 137
Korody Elisabeta, 4, 227
Kraft E., 9, 546
Kraft W., 1, 31; 5, 313

L

Lazăr R., 1, 3
Levinţa V., 5, 283
Lică S., 10, 609–612
Löbel M., 9, 561
Ludoşan Eugenia, 1, 25

M

Maior O., 9, 529; 10, 593–595; 12, 733
Man Marinela, 9, 533
Manea C., 12, 739
Manea R., 11, 689
Marcus D., 5, 319
Marinescu O., 7, 433
Mascoş A., 10, 633–636
Matasă C., 4, 205
Matei I., 1, 19
Medianu Maria, 1, 28
Mihail R., 1, 423
Mîndroiu Viorica, 4, 243
Moldovan I., 9, 533
Moraru L., 11, 658
Moşescu N., 12, 765

N

Nedelcu N., 9, 570
Neniţescu C. D., 8, 465
Nicolau G., 7, 400; 422; 9, 552
Nicolau Smaranda, 5, 287
Nicolescu I. V., 6, 337; 10, 585
Niederkorn I., 6, 375
Nuţiu R., 10, 637

O

Oancea F., 11, 649
Oprea N., 12, 761
Oprescu M., 4, 201
Ostrogovich G., 10, 606
Ozarchevici H., 5, 319

P

Panait Smaranda, 4, 197
Pal M., 10, 628
Palibroda E. 3, 175
Pănescu Alina, 4, 216
Papa D., 4, 197; 5, 287; 7, 397
Pavel A., 11, 679
Pălălău L., 2, 107
Părăuşanu V., 1, 10; 3, 173; 6, 345; 7, 405; 12, 713
Peculea M., 7, 429
Penciu A., 5, 305
Petcov N., 7, 411
Peteu I., 2, 79; 6, 365; 10, 605
Petrescu M., 5, 295
Pîrvulescu Ioana, 9, 521
Polihroniade A., 8, 510
Poltoraţchi V., 8, 515
Pop Gr., 9, 525
Popa Lucreţia , 3, 173
Popescu Ana, 9, 533
Popescu C., 7, 445
Popescu Domnica, 2, 90
Popescu Gh., 5, 290
Popescu R., 5, 280; 10, 629; 12, 765
Popovici N., 10, 597–604
Predescu I., 4, 199
Princopciuc E., 11, 653
Pria Gh., 5, 287
Proca C., 4, 205

R

Răuţă C., 11, 683
Răducanu I. C., 2, 83
Răduleţ I., 9, 597
Rădulescu N., 5, 273
Răşanu N., 3, 175; 9, 545; 11, 659
Reichel J. 12, 717
Reinhorn Gabriela, 9, 539
Rizescu I., 2, 68
Rogoz I., 8, 507
Russu R., 12, 745

S

Sanielevici H., 12, 717
Sarpe N., 6, 356
Săndulescu D., 7, 433
Săvulescu A., 3, 143
Scarlete P., 8, 490
Schneider Aurora, 2, 90
Scodigor Cristina, 1, 10; 3, 173
Sever S., 11, 649
Sevringova N. N., 3, 169
Sima N., 8, 518
Simionovici Roxandra, 3, 181
Sipoş N., 10, 633
Sîrbu S., 10, 633
Sîrbu C., 8, 490
Socolescu Ana, 4, 195
Sokolov N. M., 3, 169
Spinzi Antoaneta, 6, 337
Spinzi M., 6, 337
Sporea V., 1, 19
Stanciu Margareta, 9, 529
Stejaru Deea 10, 629; 12, 765
Sterescu M., 2, 68
Stitzl A., 11, 689
Stoenescu C., 3, 143
Stoica F., 4, 218
Stuleanu C., 3, 143
Suciu Gh. C., 8, 469

Ş

Şerban O., 10, 585
Şerban S., 5, 283
Şişman S., 9, 570
Şmilgeschi Teodora, 4, 253
Ştefan Mihalka, 1, 37
Ştefănescu P. N., 2, 65; 6, 353

T

Tătaru N., 9, 561
Tătaru S., 4, 223
Teianu M., 6, 352
Teodorescu Gr., 12, 727
Teodoru A., 8, 502
Tomescu P., 3. 153, 5, 297; 12, 739
Tomuş Rodica, 4, 259
Tonca Eugenia, 4, 205; 6, 360
Trestianu S., 3, 157
Tudorache G., 9, 567
Turuta A., 10, 628

U

Udrescu Constanţa, 4, 243
Uricaru Nina, 2, 69

V

Vaeni M., 2, 90
Vasiliu G., 6, 357; 9, 545
Vărzaru Emilia, 2, 105; 11, 682; 12, 764
Văsaru Gh., 7, 404
Vidac R., 10, 606
Vodnar I., 5, 291; 7, 401.
Vulpe Tr., 12, 713

W

Weidenbächer A., 11, 649
Woolcotk J. W., 3, 139

Z

Zaharia A., 4, 205
Zaharia M., 7, 433
Zapan M., 8, 498
Zăvoianu D., 12, 729
Zugrăvescu A. Marina, 3, 177; 4, 251
Zugrăvescu P. Gh., 3, 177; 4, 251

Index alfabetic de materii

A

Acetat de amil (azeotrop cu metanol 4, 197
Acetat de vinil amestec cu acrilonitril 1, 29
Acetat de vinil – acrolonitril – apă (echilibru) 5, 307
Acetat de vinil (de la gaz metan) 2, 120
Acetat de vinil (brevet polimerizare) 5, 325
Acetilarea (acidului salicic) 7, 401
Acetilenă adiţie la dicetone 3, 129
Acetilură de sodiu 3, 132
Acetofenona (spectrografie în U.V.) 1, 10
Acid amidofosforic 4, 205
Acid cianhidric (dozare automată) 6, 381
Acid diamido fosforic 4, 205

Acidul O,O.-dietil-ditiofosforic (sinteza) 3,147; 6, 361
Acid ditioglicolic (analiză) 10, 637
Acid fosforic (amide) 4, 205
Acid fosforic (extracție) 9, 533
Acid fosforic (machetă instalație) 10, 600
Acizi grași (metode de determinare, recenzie) 6, 364
Acid 3-indolilacetic (sinteze) 2, 65
Acid nicotinic (fabricație în țară) 8, 521
Acid paratoluic (determinare) 3, 173
Acid salicilic (acetilare) 7, 401
Acid salicilic (fabricare) 4, 190
Acid sulfuric (producție mondială) 3, 185
Acid superfosforic (de tip nou) 1, 51
Acid tereftalic 3, 173; 12, 713
Acid tioglicolic (analiză) 10, 637
Acrilonitril — acetat de vinil-apă 5, 307
Acrilonitril 3, 169 11, 689; 12, 755
Acrilonitril (în amestec cu acetat de vinil) 1, 29
Acumulatoare electrice (cu amalgame alcaline) 10, 609
ADET analiza dinamică electrotermică 7, 433
Adrenocrom — semicarbazona (dozare) 2, 90
Absorbție (cromatografie) 3, 157
ADT (analiza termică diferențială) 7, 433
ADU (diuranat de amoniu) 6, 378
Aductoare cu uree (*n*-alcani) 10, 629
Aducți (compuși de incluziune) 9, 552
Africa de sud (note) 3, 189; 7, 450
Agenți activi de suprafață (documentare) 5, 336
Agenți activi de suprafață — dozarea unor produse — 3, 181
Agrochimie (simpozion) 9, 573
n-Alcani (separare 10, 629
Alchilamine (la C. C. Borzești) 4, 258
Alchilbenzeni (în amestec) 1, 13
Alchil-4-etinil-4-piperidinoli (sinteza) 6, 373
Alchilnaftalenice (extracție hidrocarburi) 3, 133
Alchilonaftaline 1, 13
11-Alchil-7-oxa-11, 14 diazo-dispiro-pentadecani 4, 193
1-Alchil-4-piperidone (sinteza) 4, 193
Alcool butilic (compuși carbonilici) 5, 287
Albania (note) 9, 580
Algeria (note) 9, 580
Alumine (fluor de la electroliza) 7, 445
Aluminiu (analize spineli de) 2, 105
Aluminiu (anozi pentru electrolize) 4, 209
Amalame alcaline (la acumulatoare) 10,609
Am reținut pentru dvs. 1, 49; 2, 120; 3, 184; 4, 262; 5, 326; 6, 384; 7, 448; 9, 575; 10, 640 ; 11, 703; 12, 770
Amide acid fosforic (obținere) 4, 205
N-aminometilați (derivați tetraciclină) 6, 360
Amoniac (compresoare) 2, 121
Amoniac (din combustibili lichizi recenzie) 4, 272
Amoniac (recenzie gaz sinteză) 4, 272
Amoniac (preț de cost) 3, 174
Amoniac (producție) 9, 576
Amoniac (purificare gaz sinteză) 2, 69
Amoniac (studiu cinetic la) 6, 337
Amonoliză oxidativă 5, 283
Analiza termică diferențială 7, 433
Analizoare automate (ionoflux) 6, 381
Analizor automat (de oxigen) 1, 41
Anglia (note) 1, 53; 2, 124; 3, 188; 4, 267; 5, 332; 6, 388; 7, 450; 10,644
Anhidridă acetică (acetilare cu) 7, 401
Anhidridă maleică (obținere) 9, 525
Anhidridă ftalică 4, 265
Anhidridă maleică 1, 49
Anozi (electrolize aluminiu) 4, 209
Antidăunători (producție) 10, 642
Aparate de măsură și control (recenzie) 1, 64
Apă amoniacală (spălare cu) 2, 77
Ape acide (coroziunea în mine) 2, 83
Ape reziduale (documentare) 1, 57; 2; 3, 192; 4; 5, 337
Ape reziduale (determinare Hg în) 2, 107
Ape reziduale (dzare acrilonitril în) 11, 689
Argilă (termogramă ATD) 7, 437
Asahi-Denka-Kogyo (electrolizor) 7, 415
ASAHI-GLASS (electrolizor) 7, 420
Aspirină (obținere pe schimbători) 7, 401
ATD (analiza termodiferențială) 7, 433
ATG (analiza termogravimetrică) 7, 433
Automatizare (evaporare) 4, 235
Automatizare (în industria chimică, recenzie) 1, 64
Automatizare (cu investiții reduse) 2, 97
Aur dozare (spectrochimică) 1, 37
Azeotrop (acetat de amil-metanol) 4, 197
Azot lichid (spălare cu) 2, 74
Azotat de amoniu (termograma) 7, 435
Azotat de amoniu (producție) 8, 475
Azotoase (îngrășăminte lichide brevet) 6, 360
Azotoase (îngrășăminte lichide) 6, 360
Azotoase (îngrășăminte) 5, 295

B

Băi de decapare (utilizarea inhibitorilor în coroziune) 1, 25
Balanță de sedimentare — determinarea mărimilor 3, 177
BASF (electrolizor) 7, 415
Batch (sistem extragere iod) 4, 218
B.C.P. (bromura de cetilpiridiniu) 3, 181
Belgia (note) 6, 387; 7, 451; 9, 578
Benzen brut 9, 544
Benzen CCl_4 (sistem) 5, 308
Benzoat de potasiu (disproporționare) 12, 713
Benzonitriloxid 1, 3
Bioxid de sulf (în amestec) 1, 13
Bioxid de sulf (extracție hidrocarburi) 3, 133
Bioxid de sulf (recuperare din gaze) 9, 567
Bioxid de uraniu (sinterizabil) 6, 375
Bisfenol A (explozii cu) 5, 324
Brazilia (note) 3, 189; 4, 266; 7, 451 10, 644
Brevetare (tendințe în activitatea de) 6, 385
Brevete (prezentare) 5, 312, 325; 6, 360
Bromocet (dozare) 3, 182
Bromofos (determinare) 4, 251
R. P. Bulgaria (note) 3, 188 7, 448; 9, 579
Butadienă (obținere) 5, 328
Butanol butiraldehidă (obținere) 7, 397
Butena (obținere din etenă) 9, 521
i-Butena (amonoliza) 5, 285

C

Calcar (analize) 6, 365
Calciu (utilizare rațională) 3, 153
Calculul compozițiilor fazelor 1, 13
Camfor (dozare) 2, 68
Canada (note) 1, 53; 2, 125; 3, 188; 4, 267; 7, 451; 9, 579
Carbanioni 5, 273
Carbetox (decelare insecticid) 4, 259
Carbid 3, 153
Carbid (folosire cocs) 12, 739
Carbid (cuptoare electrice de) 5, 297
Carbon organic din soluri (determinare) 4, 214
Carbonilici (compuși în alcool butilic) 5, 287
Cartea tehnică 8, 498
Catalitice (procese) 4, 264
Cataliza industrială (congres despre) 9, 574
Cataliză (documentare) 1, 54; 2, 126; 3, 190; 6, 389; 10, 645
Catalizatori (sinteza amoniacului) 6, 337
Catalizatori (oxizi-acizi) 10, 585
Catalizator (hidratarea acetilenei) 11, 653
Catalizatori în ind. petrochimică 8, 520
Catalizatori (în amonaliză) 5, 283
Catalizatori (reactor strat fix) 4, 321
Catalizatori (recenzie) 2, 78
Catalizatori și procese catalitice (recenzie) 2, 78; 3, 156
Catalizatori de reformare (analiza platinei din) 5, 319
CDD (calorimetru dinamic diferențial) 7, 435
R. S. Cehoslovacă (note) 3, 188; 6, 387 10, 644
Celuloza (chimia și tehnologia) 2, 115
Celuloza (incluziuni în) 7, 400
Central glass (procedeu) 9, 534
Centrul de cercetări de chimie organică al academiei RSR — foto lab. de spectroscopie 8, 465.
Cercetare (activitate de) 5, 326
Cercetarea chimică (în țara noastră) 8, 465
Cercetări (consilii științifice ale institutelor de) 1, 18
Cercetări (în industria de medicamente) 6, 384
Cetazolin (dozare) 3, 182
Cheltuieli indirecte 5, 313
Chimia analitică (reacții bifazice) 12, 757
Chimia analitică (documentare) 1, 56; 2, 129; 3, 193; 4, 271; 5, 336; 6, 392; 7, 456; 9, 584; 10, 648; 11, 709 12, 778
Chimie anorganică (documentare) 1, 55; 2, 127; 3, 190; 4, 270; 5, 334; 6, 390; 7, 454; 9, 582; 10, 646; 11, 709; 12, 776
Chimie fizică (documentare) 1, 54; 2, 126; 3, 190; 4, 268; 5, 333; 6, 389; 7, 453; 9, 581; 10, 645; 11, 709; 12, 775
Chimie macromoleculară (conferința republicană) 2, 115
Chimie organică (documentare) 1, 56; 2, 128; 3, 192; 4, 270; 6, 391; 7, 455; 9, 583; 10, 647; 11, 711; 12, 778
Chimia organică a fosforului (recenzie) 1, 57
Cianurare (schimb ionic în) 4, 223
Cicloadiții I, 3-dipolare 1, 3
Cinetică (documentare) 1, 54; 2, 126; 3, 190; 4, 268; 5, 333; 6, 389; 7, 453; 9, 581; 10, 645; 11, 709; 12, 775
Cinetica (reacției la amoniac) 6, 339
Circuit pneumatic de reglare a presiunii 2, 99
Clapetă indicatoare de debit 2, 101
Clor (producția mondială) 7, 411
Cloramfenicol (dozare intermediară) 11, 658
Cloramină T (oxidare cu) 4, 251
Clorură de sodiu (electroliză) 7, 411
Clorură de polivinil (producția mondială) 1, 51
Clorură de fenoxatiinil mercur 9, 529
CNIT (activitate) 1, 40; 2, 114; 5, 306; 6, 356
Cocs-brichete (fabricare anozi) 4, 209
Cocs-brichete (fabricare proc. ICEM) 9, 539
Cocs-brichite (la carbid) 12, 739
Coloranți (documentare) 2, 128; 3, 192; 5, 335; 6, 392; 7, 455, 10,648
Colorom-Codlea (notă realizări) 4, 258
Combinatul chimic—Borzești 4, 258
Combinatul chimic—Craiova — Fabrica de amoniac 7, C_1
Combinatul chimic—Craiova — (vedere parțială) 8, C_2
Combinatul chimic—Craiova — (vedere generală) 8, 507
Combinatul chimic—Craiova — (fabrică de acetilenă) 8, 507 509
Combinatul chimic—Făgăraș — (turnuri granulare NH_4NO_3) 8, 473
Combinatul chimic—Rm. Vîlcea 8, 515
Combinatul chimic—Rm. Vîlcea (schemă flux tehnologic) 8, 516
Combinatul chimic—Rm. Vîlcea (notă dezvoltare) 8, 521
Combinatul chimic—Victoria — (instalație de metanol) 8, 483
Combinatul chimic—Tîrnăveni 5, 297
Combinatul de cauciuc sintetic și produse petrochimice din municipiul Gh. Gheorghiu Dej (vedere generală) 2, C_1 10, C_1
Combinatul de îngrășăminte cu azot — Tg. Mureș (vedere generală) 1, C_1 3, C_1—C_4
Combinatul de îngrășăminte cu azot — Tg. Mureș (vedere parțială) 8, 478 (fabrica de amoniac) 8, C_4 (secție amoniac) 8, 457
CIC Turnu Măgurele vedere generală 8, 458
Combinatul petrochimic—Pitești (vedere parțială) 8, 472, 8, 510
Combinatul petrochimic—Pitești (instalația de piroliză) 8, 512,
Combinatul petrochimic-Ploiești (vedere parțială) 8, C_2, 479 9, C_1
Combustibili lichizi (gaz de sinteză din) 4, 272
Compensare prin termoelement (schemă) 2, 98

Complecşi metalici (în cromatografie de gaze) 1, 43
Compresoare (amoniac) 2, 121
Compresoare (centrifugale la inst. de metanol) 3, 140
Compresoare (purjare automată) 10, 621
Conductibilitate electrică (catalizatori) 6, 337
Consiliul naţional al inginerilor şi tehnicienilor (hotărîrea plenarei din 9 noiembrie 1968) 1, 40
Constante fizico-chimice 1, 60
Contor cu turbină 2, 101
Contracte de licenţă (în ind. chimică) 6, 371
Coroziunea (apei la răcire) 11, 667
Coroziunea (nomogramă indici) 10, 595
Coroziunea (inhibitori de) 4, 207
Coroziunea (documentare) 1, 55; 2, 127; 3, 190; 5, 334; 6, 390; 7, 454; 9, 582; 10, 646
Coroziunea (Consfătuire combatere) 2, 117
Coroziunea instalaţiilor metalice din expl. miniere), 2, 83
Cracare catalitică (extracţia petrolului) 7, 393
Cromatografie (în fază gazoasă) 2, 68
Cromatografie de gaze 1, 43,3, 157
Cromatografie (aplicaţii neanalitice) 3, 157
Cromatografie (pentru insecticide) 4, 259
Cromatografie de gaze de eluţie de la uleiuri 12, 765
Cromatografie pe strat subţire 2, 96
Cromatograma (verde strălucitor) 3, 144
Cronica 1, 27; 2, 114; 4, 250; 5, 306; 7, 442; 8, 520; 9, 573.
Crotonaldehide (hidrogenarea) 7, 397
Cunoştinţe fundamentale de chimie (recenzie) 3, 146
Cuptoare electrice de carbid 5, 297
Cuptor de var (randament termic) 6, 369

D

Danemarca (note) 3, 188; 7, 450
Decapare 1, 25
DDF (acid O, O dietilditiofosforic) 3, 147; 6, 361
Debit (automatizări) 2, 100
Debitmetru cu motor 2, 101—14
Dechema 1969 9, 574
DE NORA (electrolizor) 7, 414
Densimetru 2, 101
Densitate (automatizări de) 2, 103
Detergenţi sintetici (producţie) 5, 330
Deuteriu — instalaţie de separare 7, 429
Diaducţi (*bis*-izoxazolinici) 1, 9
Dibenz-*p*-dioxin (sinteze) 5, 305
Dicarbonilice (metilare) 1, 28
Dicetone diciclice (adiţia acetilenei la) 3, 129
Diciclohexil *R*-metan (dicetonele diciclice din) 3, 129
Dietilbenzen (brevet) 5, 312
Dietilenglicol (extracţie petrol cu) 7, 393
Difluor fenoxatelurine (sinteza) 6, 357
Dimerizarea etenei 9, 521
Dimetoat (insecticide de tip) 4, 259
Dispirani oxazolidinici (sinteza) 4, 193
Distilare extractivă (azeotrop acetat de metil — metanol) 4, 197
Ditioglicolic (analiză acid) 10, 637
Diuranat de amoniu 6, 378
DMSO (dimetil sulfoxid) 5, 273
Documentarea în chimie 8, 498
Documentare (note) 1, 54; 2, 126—129; 3, 190—193; 4, 268—271; 5, 333—337; 6, 389—392; 7, 453—456; 9, 581—584; 10, 645—648; 11, 709; 12, 775
D.O.S.S. (Dioctil sulfosuccinat de sodiu) 3, 181
Dotriacontan (termograma) 7, 436
Dozator de lichide 2, 103—22
Dual (procedeu la sodă) 2, 81

E

Echipamente electronice de calcul 11, 683
Economie şi organizare (documentare) 1, 57; 2, 129; 3, 193; 5, 337
Egipt (note) 2, 125
Elastomeri (protecţie faţă de insecticide) 4, 253
Electroliză (calculul supraputerii) 1, 35
Electrozi platină (oxidare metanol) 12, 735
Electroliza aluminei — (metode noi de control la captarea gazelor de fluor) 7, 445
Electroliaz (clorură de sodiu) 7, 411
Electrolizor de hidrogen (de conc. izotopică constantă) 3, 175
Enck (procedeu la TPP) 9, 533
Eritromicina (brevet obţinere) 6, 360
Etanolamine (proprietăţi) 11, 649
Etena (dimerizare) 9, 521
Etilbenzen oxidare 1, 10
Etilenă (producţie) 6, 385
Etion (insecticide de tip) 4, 259
Etion insecticid organofosforic 6, 361
Etoxilare (instalaţie pilot pentru) 7, 409
Eucaliptol (dozare) 2, 68
Evaporarea (transfer de masă) 7, 423
Exploatări miniere (coroziunea instalaţiilor) 2, 83
Exportul de produse chimice 8, 496
Expoziţie EREN 1969 foto aspecte 8, 514
Expoziţie EREN 1969 prezentare 8, 517

F

Fabrica de antibiotice Iaşi (foto secţia fermentare) 8, 491
Fabrica chimică Azur — Timişoara (foto inst. sulfatare) 8, 481
Fabrica Dero-Ploieşti (foto inst. detergenţi) 8, 480
Uzina de fibre sintetice (Săvineşti) 6, C_1
Fabrica de negru de fum—Piteşti (foto vedere parţială) 8, 463
Facultatea de tehnologie şi chimizare petrol şi gaze 2, 114
Favorski (procedeu) 3, 129
Fenclorfos (determinare) 4, 251
Fenilacetilenă (din stiren) 10, 628
Fenilciclohexan (hidroperoxidare) 5, 291
Fenol (purificare) 1, 49
Fenotiazina (în cromatografie) 2, 96
Fenoxatelurina (chimia ei) 6, 357
Fenoxatiina (derivaţi) 10, 593 12, 733
Fibre sintetice (producţie) 4, 262
Fier lucios (depunere galvanică) 5, 303
Fier (analize) 9, 546
Filtru Ucego 10,
Finlanda (note) 1, 53; 2, 125; 3, 189 9, 580; 10, 644
Fitofarmaceutice (documentare) 1, 56; 2, 129; 4, 271; 7, 456; 9, 584 10, 648; 11, 709
Flanşe 9, 555
Fluidizare (utilizarea vibraţiilor în) 9, 547
Fluor (gaze cu de la electroliza aluminei) 7, 445
Formiat cuproamoniacal (soluţie de) 2, 72
2-formil-tioxantone 9, 545
Fosfoqips (iutalaţia de sulfat de sodiu din) 10, 601
Fosfor (recenzie compuşi organici) 1, 57
Fosforoxitriamida 4, 205
Fosfotox-R (decelare insecticid) 4, 259
Fracţiunea C_4 (oxidare catalitică) 9, 525
Franţa (note) 1, 53; 3, 188; 4, 267; 6, 388; 7, 452 9, 576
F.T.A. (fenotiazina) 2, 96
Ftalocianina (complecşi metalici cu) 1, 45

G

Galvanică (depunere fier lucios) 5, 303
Gazul metan (materie primă) 5, 295
Gaz de sinteză (recenzie) 4, 272
Gaz de sinteză (purificare) 2, 69
Gaze reziduale (recuperare SO_2 din) 9, 567
R. D. Germană (note) 1, 52; 2, 125; 3, 188; 4, 266; 5, 527; 6, 387; 7, 451; 9, 579; 10, 604; 644
R. F. Germană (note) 1, 53; 2, 124; 3, 188; 4, 266; 6, 387; 7, 450; 9, 578; 10, 644
Germaniu semiconductor (aliere) 4, 201
Germaniu semiconductor (aliere) 4, 201 sistem binar cu aluminiu 4, 204
Giulini-Zahn (procedeu) 9, 534
Glicol (programare liniară la) 12, 749
Glicoleteri (sinteza) 6, 345; 7, 405
Grad de rentabilitate (ind. chimică) 1, 32
Granaţi de mangan (brevet descompunere) 5, 325
Greca (note) 2, 125; 7, 450
Grupul industrial de petrochimie Borzeşti (foto secţie stiren) 8, 519
Grupul industrial de petrochimie—Borzeşti (schema uzinei chimice) 8, 503
Grupul inpustrial de petrochimie—Borzeşti (aspecte) 8, 464
Grupul industrial de petrochimie—Borzeşti (electroliză de mercur) 8, 504
Grupul industrial de petrochimie—Borzeşti (inst. purificare acetilenă) 8, 505
Grupul industrial de petrochimie—Borzeşti (inst. de polimerizare a clorurii de vinil) 8, 506

H

Heptan în amestec 1, 13
Hidrocarburile alchilnaftalenice 3, 133
Hidrocarburi (oxidare catalitică) 4, 262
Hidrogen sulfurat (det. radiochimică) 5, 290
Higrometru (cu fir de păr) 2, 104
Hidroperoxidare (fenilciclohexan) 5, 291
Hidroxid de sodiu (evaporare) 4, 235
Hooker S-4 (electrolizor) 7, 417

I

ICEM (procedeu brichete cocs) 9, 539
ICI — Solvay (procedeu) 2, 81
Ignifugarea (recenzie) 3, 146
Indantren GG (sinteze) 3, 143
India (note) 2, 124; 4, 266; 7, 450
Indicatori tehnico-economici (societăţi chimice) 7, 449
Indolilacetic (acid) 2, 65
Industrie anorganică (documentare) 1, 55; 2, 127; 3, 191; 4, 270; 5, 334; 6, 390; 7, 454; 9, 592; 10, 646 11, 709; 12, 777
Industria chimică (contracte de licenţă) 6, 371
Industria chimică britanică (investiţii) 1, 50
Industria chimică (în RDG) 5, 327; 10, 604
Iudustria chimică (în R. P. Bulgaria) 7, 448
Industria chimică (exportul de produse chimice) 8, 496
Industria chimică (grafic dinamică producţie) 8, C_1
Industria chimică (poloneză) 2, 122
Industria chimică (ungară) 2, 122; 9, 577
Industria chimică (perspective) 1971—1975 7, 391
Industria chimică (date mondiale) 3, 185
Industria chimică (progrese) 3, 186
Industria chimică — (preţ cost în) 1, 31
Industria chimică — (costul utilajelor) 9, 561
Industria chimică (farmaceutică cercetarea în) 4, 258
Industria chimică (în plină dezvoltare) 8, 458
Industria chimică (în ritmul cincinalului) 1, 1
Industria chimică (echipamente electronice de calcul) 1, 1
Industria chimică (în ţările socialiste) 6, 386
Industria chimică anorganică (dezvoltare) 8, 480
Industria de medicamente 8, 490
Industrie organică (documentare) 2, 128; 3, 192; 4, 271; 5, 335; 6, 392; 7, 455; 9, 584; 10, 648; 11, 709 12, 778
Industria de prelucrare a ţiţeiului 8, 469
Inginerie chimică (documentare) 1, 54; 2, 126; 3, 190; 4, 268; 5, 333; 6, 389; 7, 453; 9, 581; 10,645; 11,709; 12, 776
Ingineri chimişti (modul de pregătire) 4, 264
Îngrăşăminte azotoase (lichide brevet) 6, 360
Îngrăşăminte azotoase (ţări socialiste) 10,641
Îngrăşăminte (cu fosfor şi compuse) 10, 597
Îngrăşăminte (chimice în ţara noastră) 8, 473
Îngrăşăminte (chimice) 5, 327
Îngrăşăminte (noutăţi) 4, 263

Îngrăşăminte (documentare) 2, 127; 3, 191; 4, 270; 5, 334; 6, 390; 7,454; 9,592; 10,646; 11,710; 12,777
Îngrăşăminte (progrese) 2, 123
Îngrăşăminte (progrese în industrie) 1, 50
Inhibitori de coroziune 4, 227
Inhibitori de coroziune (în băi de decapare) 1, 25
Iran (note) 1, 52
Insecticide organo-fosforice 4, 253
Insecticid organo-fosforic (Etion) 6, 361
Insecticide (decelare în soluţii diluate) 4, 259
Instalaţie (separarea deuteriului) 7, 429
Institutul de cercetări chimice 4, 258
Institute de cercetări (consilii ştiinţifice) 1, 18
Institute de cercetări chimice
(pilot antidăunător) 8, 466
ICCF
(aspect de laborator) 8, 491
(pilot medicamente) 8, 493
(secţie tehnologică) 8, 495
Institutul petrochim Ploieşti (foto laborator) 8, 467
Institutul petrochim Ploieşti (foto pilot) 8, 468
Institutul petrochim Ploieşti (note stiren) 8, 521
Interdifuziune (coeficienţi de) 3, 163
Interkama 1, 27
Invenţiile şi inovaţiile în industria chimică 8, 518
Investiţii în industria chimică (costuri) 10, 640
Iod (obţinere din ape) 4, 217
Iod (derivaţi organici) 4, 216
Ionosil la UPSOM 8, 521
Inoflux (analizoare automate) 6, 381
Iotici (procedeu) 3, 129
Israel (note) 1, 53 7, 451
Italia (note) 1, 52; 3, 188; 4, 267; 7, 450; 9, 580; 10, 644
Izobutena (conversie) 5, 285
Izostere de adsorbţie 3, 157
Izoxazolinic (aduct) 1, 8

J

Japonia (note) 1, 53; 2, 124; 3, 188; 4, 267; 6, 388; 7, 452; 9, 578;
Jugoslavia (note) 6, 388; 9, 580

K

Karl Fischer (det. apei cu metoda) 10, 633
Kastel A. (anionit) 9, 567
Know-how (contracte în ind. chimică) 6, 371
Krebs Kosmo (electrolizor) 7, 415
Kureha (electrolizor) 7, 413, 420
Kuweit (note) 10, 644

L

Labex 1969 4, 250
Laurilsulfat de sodiu 3, 181
Legea periodicităţii elementelor (aniversare) 6, 343
Licenţă (contracte de în ind. chimică) 6, 371
L.S.S. (lauril sulfat de sodiu) 3, 181

M

Macromoleculară (congres de chimie) 9, 574
Macromoleculară (simpozion chimie) 4, 250
Malation 4, 259
Mangan (descompunerea minereurilor) 5, 325
Margules (coeficient de activitate) 5, 311
Masticuri bituminoase 9, 570
Materiale plastice (date industriale) 3, 187
Mathieson (electrolizor) 7, 415
Medicamente (documentare) 2, 128; 3, 192; 5, 335; 6, 392 7, 455 10; 648
Medicamente (activitate de cercetare) 6, 384
Medicamentoase (dozare produse) 3, 181
Melleril (dozare) 3, 181
Mental (dozare 2), 68
Mercur (compuşi în ape reziduale) 2, 107
Metacrilonitril (din izobutenă) 5, 285
Metale neferoase şi rare (documentare 1, 55; 2, 127; 3, 191; 4, 270; 5, 335; 6, 391; 7, 454; 9, 583; 10, 646; 11, 709 ; 12, 777
Metale neferoase (producţie mondială) 7, 450
Metale neferoase în RSR 8, 484
Metanizare 2, 69
Metanol (distilare azeotrop cu) 4, 197
Metanol (din gaz metan) 5, 295
Metanol (oxidare electrochimică) 12, 735
Metanol (obţinere la presiune joasă) 3, 139
Metilare (combinaţii — dicarbonilice) 1, 28
Metilbenzoil acetona 1, 28
Metildiglicol 6, 351
Metilenbisciclohexanona 3, 132
Metilen-bis-0,0-dietil-ditiofosfat 6, 361
Metilenbiuret (preparare) 10, 606
Metilendiuree (preparare) 10, 606
2- metil-3-clor metil-fenoxatiina 10, 593
Metilfenilcarbinol (spectrofotometrie în U.V). 1, 10
2- metil-3-fenil-propionitril (racemizare) 5, 273
Minereuri de uraniu (prelucrare alcalină) 1, 19
Monoaducţi izoxazolinici 1, 8
Monoamine aromatice (brevet) 5, 312
Monoeterglicol 6, 346
Monoglicoleter 6, 346
Monsanto-Ballestra (procedeu) 9, 534

N

Nelf (procedeu) 9, 129
Negru de fum F.E.F. (notă) 8, 521
Nichel (dozare) 8, 537
Nichel (combinaţii complexe) 11, 662
Nissan (procedeu) 9, 534
Nistatina (dozare în stamicin) 1, 28
Nitril (hidrolize) 12, 729
Nitril acrilic (dozare în ape) 11, 689
Nitril acrilic în sistem bifazic 12, 755
Nitronaftalină (det. polarografică) 6, 352
O-Nitrotoluen (det. polarografică) 6, 352
Nivel (măsurare cu manometru) 2, 99
Nomograma (calculul supraputerii curentului electric la electrolize) 1,35
Nomograma (indici de coroziune) 10, 595
Nonil-dicetona (complecşi metalici cu) 1, 44
Norbornadienă 1, 3
Novocaina (determinare) 12, 727

O

Olanda (note) 1, 53; 2, 124; 3, 189; 4, 267; 6, 388; 9, 580
O.M.R. Organic magnetic resonance 6, 380
Optimizare (instalaţii petrochimice) 10, 613; 11, 673
Optimizare (documentare) 1, 57
Organofosforice (protecţie faţă de), 4, 253
Organomercurici (sinteze compuşi) 9, 529
Optimizare (anhidridă maleică) 9, 525
Oxid de azot (obţinere) 10, 592
Oxid de carbon (purificare) 2, 71
Oxidimetrie (procedeu determinare) 4, 214
Oxigen (analizor automat) 1, 14
Oxigen activ (dozare) 12, 764
Oxima ţioxantonei 3, 175
Oxizi de uraniu (aspecte ale sintetizării) 7, 443
Oxosinteză (industria de) 2, 122
Oxizi spinelici (preparare) 11, 682
Oxizi — acizi (catalizatori) 10, 585

P

Paraxilen (oxidare) 3, 173
Petrochimie (doc) 1, 56; 2, 128; 4, 271; 5, 336; 7, 456; 10, 648
Petrochimie (recenzie procese şi aparate) 4, 272
Petrochimie (optimizare instalaţii) 10, 613;, 11, 673
Piezometrică (metoda) 2, 104
Platina (analiza cantitativă) 5, 319
Polarografie practică (recenzie) 4, 242; 272
Polarografie practică (recenzie) 4, 242
Poliacrilonitril (termograma) 7, 440
Polietilentereftalat (termograma) 7, 440
Polimerizare (acetat de vinil) 5, 325
Polipropilenă 7, 439
R. P. Polonă (note) 2, 122, 125; 3, 188; 6, 388 9, 578 10, 644
Poluare (documentare) 1, 57; 3, 192
Potasiu (determinare în saci) 4, 243
Presiunea (automatizări de) 2, 98
Preţul de cost (ind. chimică) 1, 31; 5, 313
Procese şi aparate de separare (în petrochimie) 4, 272
Procese fundamentale (sinteză organică) 2, 113
Programare dinamică (reactor chimic) 4, 231
Programare dinamică (optimizare) 10, 613
Programare (liniară) 11, 673
Programare (la glicol) 12, 749
Propena (amonalize) 5, 283
Propilfenilacetonitril (hidroliza), 12, 729
Protecţia muncii 5, 324; 63 81
Psihrometru (schemă) 2, 104
Purificarea gazului de sinteză 2, 69

Q

Qiana (fibră) 2, 124

R

Roci fosfatice (producţia mondială) 3, 186
Radiochimică (det. hidrogen sulfurat) 5, 290
Radiochimie (documentare) 1, 56
Randament termic (cuptor de var) 6, 369
Rafinăria Brazi schema de principiu 8, 471
Reactor chimic (cu strat fix catalizator) 4, 231
Recenzii 1, 57, 64; 2, 78, 90, 113; 3, 146, 156; 4, 242, 272; 6, 364; 8, 522; 9, 551
Rectificarea (proceselor intensive de) 2, 91
Regulator direct (de nivel) 2, 100
Regulator de presiune (schemă) 2, 98
Relite (anionit) 9, 567
RES (rezonanţă de spin electronic) 6, 380
RMN (rezonanţă magnetică nucleară) 6, 380
Roci (determinare Na şi K în) 4, 243

S

Saint-Gobain-UCB (cuva de reacţie) 10, 600
Sandmayer (sinteză) 6, 353
Saramură (epurare) 10, 607
Saunders (ventile de reglare) 4, 237
Schimb ionic (extragere iod) 4, 217
Schimb ionic (în cianurare) 4, 223
Schimb ionic (recuperare SO_2) 9, 567
Schimbători de ioni (lichid) 12, 761
Schimbători de ioni în acetilare 7, 401
Scobutil (dozare) 3, 182
Scoţia (note) 3, 188
Scurte comunicări 1, 10, 28, 47; 2, 90, 96; 3, 137, 175; 4, 195, 214; 6, 373; 7, 401, 404, 423; 9, 537, 545, 552
Semiconductor (germaniu) 4, 201
Semnalizator de nivel 2, 100
Sefrodizer (uscător-granulator) 10, 602

Separare (recenzie procese şi aparate în petrochimie) 4, 272
Sferodizer (uscător-granulator) 10, 602
Silicat de managan (brevet descompunere) 5, 325
Sintem 12 H 1, 26
Sintolax (dozare) 3, 183
Site moleculare (cristaline) 12, 745
Sodă (control interfazic) 6, 365
Soda (epurarea saramurii la) 10, 607
Sodă (fabricarea) 2, 79
Soda amoniacală 3, 153
Sodă caustică (evaporare) 4, 235
Sodiu (determinare în roci) 4, 243
Solvay (electrolizor) 7, 415
Solvay (procedeul ICI) 2, 81
Soluri (determinare carbon organic) 4, 214
Solvent (influenţa în reacţii) 5, 273
Sorbţie şi desorbţie pe substanţe solide (aparat) 1, 47
Sorbtometru (schema) 3, 159
Spania (note) 1, 53
Spectrochimică (dozarea aurului din minereuri) 1, 37
Spectrochimică (analiză zguri) 11, 686
Spectrofotometrie dozare nistatin 1, 28
Spectrofotometrică — turbidimetrică (metode) 2, 112
Spectrofotometrie în ultraviolet (produse secundare de la oxidarea etilbenzenului) 1, 10
Spectrale (metode IR şi REP) 10, 585
Spectrometru de microunde (recenzie) 6, 364
Spectrometru automat de emisie 3, 137
Spectroscopie de absorbţie (recenzie) 3, 146
Spineli de aluminiu (dozare oxigen în) 12, 764
Spineli de aluminiu 2, 105
Spirani oxazolidinici (aducţi) 9, 552
Stamicin (dozarea nistatinei în) 1, 28
Stiren (fenilacetonă din) 10, 628
Structura chimică (spectrometrie de microunde, recenzie) 6, 364
Substanţe fitofarmaceutice (documentare) 1, 56; 2, 129; 4, 271; 7, 456; 9, 584; 10, 648; 11, 709
Substanţe pure semiconductoare (documentare) 1, 56; 2, 127; 3, 192; 4, 270; 5, 335; 6, 391; 7, 455; 9, 583; 10, 647; 11, 709; 12, 777
SUA (note) 1, 52; 2, 125; 3, 188; 4, 267; 6, 387, 388, 7, 451; 9, 578 10, 644
Sulf (conferinţă despre) 9, 574
Sulflat de sodiu din fosfogips (vedere instalaţie) 10, 601
Sulfat de zinc
la UCM Copşa 8, 521

Ş

Ştiri din intreprinderi 3, 152; 4, 258; 8, 457 521

T

Tehnologia chimică industrială (recenzie) 2, 90
Tematica (revistei de chimie) 1, 58; 6, 7, 458
Temperatura (automatizări) 2, 97
Termometru indicator (schemă) 2, 97
Termostat cu bimetal (automatizari) 2, 97
Tetraciclina (derivaţi aminometilaţi) 6, 360
Tetraciclina (brevet derivaţi) 6, 360
Tetraclorură de carbon-benzen (sistem) 5, 308
Tetramida acidului imidopirofosforic 4, 205
Tioridazina (clorhidrat de) 3, 181
Tîrgul de la Leipzig 2, 118
Tioxantona (sinteza) 9, 545
Tioxantona (oxima) 3, 175
Tioxantona (derivaţi) 11, 659
Tiouree (incluziuni în) 7, 422
Tiouree (compuşi cu spirani) 9, 552
Topsoe (procedeul Uhde) 2, 74
Toyo-Soda (electrolizor) 7, 415
Traductoare de nivel 10, 622
Transfer de masă (evaporare) 7, 423
Transmiter volumetric de nivel 4, 237
Tripolifosfat (obţinere) 9, 533
Triptamină (derivate de) 6, 353
Turcia (note) 9, 579

Ţ

Ţiţei (industria de prelucrare) 8, 469

U

UCB — St. Gobain (procedeu) 9, 534
UCB — St. Gobain (cuva de reacţie) 10, 600
Uhde (electrolizor) 7, 414
Thde-Topsoe (procedeu) 2, 74
Uleiuri (analiza cromatografică) 12, 765
Umiditate (automatizări de) 2, 104
Unităţi de măsură 1, 60
Uraniu (prelucrare minereuri) 1, 19
Uraniu (sintetizare oxizi) 7, 443
Uraniu (bioxid de) 6, 375
Uree 5, 329
producţie 8, 475
R. P. Ungară (note) 1, 53; 2, 123, 125; 3, 189; 7, 451, 452; 9, 578; 10, 644
U.R.S.S. (note) 1, 53; 2, 125; 3, 188; 4, 267; 6, 387; 7, 451; 9, 580; 10, 643
Uscător pentru granule 4, 195
Uscător granulator sferodizer 10, 602
Uzina de medicamente Bucureşti (realizări) 4, 258;
foto (secţie a înfiolare) 8, 494
Uzina de aluminiu Slatina (aspecte) 5 C;
foto (vedere generală) 8, 459, 460, 497
Uzina Carbosin Copşa Mică
negru de fum FEF 8, 521
Uzina chimico-Metalurgică Copşa Mică
(vedere parţială) 8, 487
Uzine sulfat de zinc 8, 521
Uzina C. M. Neferal-Bucureşti
(vedere parţială) 8, 489
Uzina de lacuri Policolor
(instalaţia de cerneluri) 8, 482
UPS Govora
Uzine vedere generală 8, 461
UPS Ocna Mureş
(notă ionosil) 8, 521
USAS Năvodari
(inst. acid sulfuric 8, 475)

V

Var (analiza) 6, 369
Ventile de reglare 4, 236
Verde strălucitor (colorant) 3, 143
Vionit CS-2 (la acetilare) 7, 401
Vionit (anionit polistirenic) 9, 567

X

p-Xilen (oxidare) 3, 173

Z

Zguri (analiză) 11, 686

Index alfabetic al autorilor recenzaţi

Arditti C., — R, 2, 90
Barth H. — R 3, 146
Bikova L. N. — R 9, 551
Bratu Em. A. — R 8, 522
Brezeanu M. — R 8, 522
Drimuş I. — R 2, 113
Dyer J. D. — R 3, 146
Felber W. — R 3, 146
Hedvig P. — R 6, 364
Heirovsky J. — R 4, 242
Kazarian H. A. — R 9, 551
Kisby A. J. — R 1, 57
Kreşkov A. R. — R 9, 551
Mateescu M. — R 2, 113
Mătasă Claudin — R 8, 522
Mătasă Eugenia — R 8, 522
Mikuteit L. — R 3, 146
Munteanu St. 1, 64
Riabţev I. I. — R 4, 272
Richter H. — R 3, 146
Robu V. I. — R 4, 272
Rusescu V. 1, 64
Sitting M. — R, 2, 78; 3, 156
Spacu P. — R 8, 522
Spiliadis A. — R 2, 113
Thiery P. — R, 3, 146
Volcov A. E. — R 4, 272
Warren S. G. 1, 57
Zentai G. — R 6, 364.
Zuman P. — R 4, 242

Index alfabetic al autorilor de brevete de invenţie, rezumate

Antonescu Lucian Adrian — B 5, 325
Bota Teofil — B 5, 312
Cocan Mihau — B 6, 360
Coloman Lenart — B 5, 312
Corina Alexandra Adriana — B 6, 360
Crain Cornel — B 5, 312
Csomontanyi Georgeta — B 5, 312
Ghica Dimitrie Serban — B 5, 325
Herşcovici Justin — B 5, 312
Hodorogea Nicon — B 6, 360
Ionescu Mytiana — B 6, 360
Mercea Viorica — B 5, 325
Mihăilescu Mihai — B 5, 312
Mocearov Vladimir — B 5, 312
Moldovan Virgil Florian — B 5, 325
Nicolain Mircea — B 5, 312
Petrişor Tudor — B 5, 312
Pîrvulescu Ana — B 5, 312
Stumer Carol — B 6, 360
Teodoru Eugen — B 6, 360
Tonca Eugenia — B 6, 360
Tutelea Aviga — B 5, 325

Brevete de invenţie rezumate (în ordinea numerică)

49.135 — Procedeu şi instalaţie pentru obţinerea monoaminelor aromatice 5, 312

49.208 — Procedeu de obţinere a eritromicinei 6, 360

49.895 — Procedeu continuu de polimerizare în emulsie a acetatului de vinil 5, 325

49.899 — Procedeu de descompunere a minereurilor formate din silicaţi şi granaţi de mangan 5, 325

50.057 — Procedeu de obţinere a derivatelor N-aminometilaţi ai tetraciclinei 6, 360

50.165 — Procedeu de obţinere a îngrăşămintelor azotoase lichide 6, 360

50.479 — Procedeu de obţinere a dietilbenzenului 5, 312

RĂȘINILE SCHIMBĂTOARE DE IONI

VARION

au o importanță primordială în: industria chimică, în agricultură, în viticultură, în geologie, în fabricile de zahăr, în spălătorii.

VARION KS și K 6 M — Schimbătoare de cationi
VARION AT 660, AD și AP — Schimbătoare de anioni.
VARION AT 440 — Schimbătoare de anioni; curățitori.
VARION A D A — Schimbătoare de anioni; slab bazici.
VARION MX 1,2,3 — Strate de amestec de rășini.
VARION MX 6 — Amestec de rășini anionice.

RĂȘINILE SCHIMBĂTOARE DE IONI

VARION

au o reputație excelentă datorită deosebitei lor rezistențe chimice și fizice la tratarea apelor potabile și industriale.

Cereți prospecte speciale, imprimate și oferte de la exportator:

CHEMOLIMPEX

Societate ungară pentru comerțul produselor chimice
Budapesta 5, BP; 121.

ABONAȚI-VĂ PENTRU ANUL 1970 LA REVISTELE

REVISTA DE CHIMIE

MATERIALE PLASTICE

Editate de

MINISTERUL INDUSTRIEI CHIMICE — Centrul de documentare al industriei chimice și petroliere
în colaborare cu

CONSILIUL NAȚIONAL AL INGINERILOR ȘI TEHNICIENILOR DIN REPUBLICA SOCIALISTĂ ROMÂNIA.

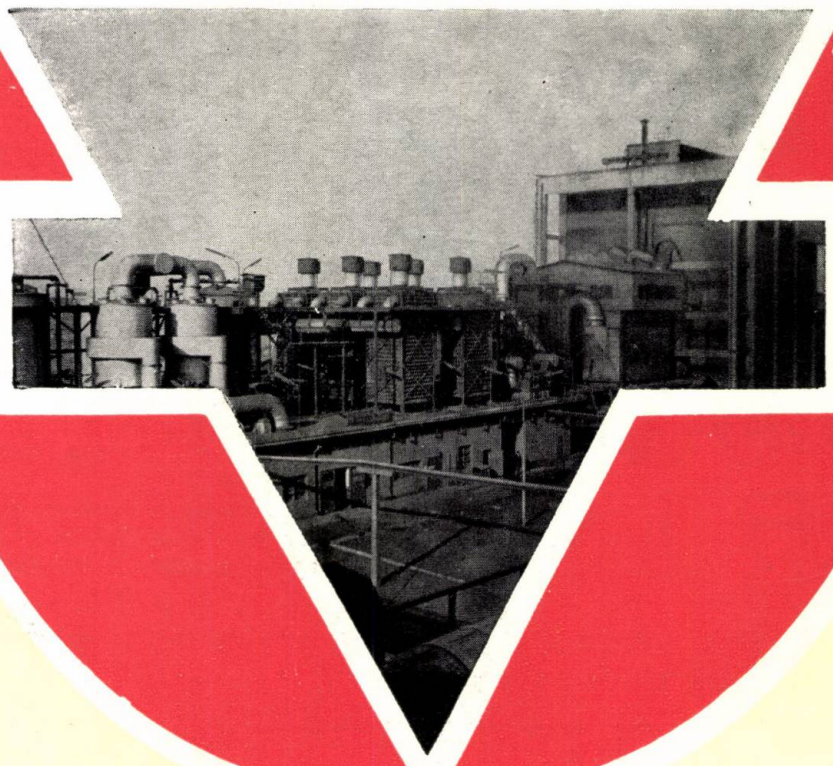
Abonamentele se primesc pe adresa: Centrul de documentare al industriei chimice și petroliere București, bd. N. Bălcescu nr. 16, sectorul I, telefon 14.72.10/int. 176 în contul de virament nr. 640.30.114. Banca Națională a Republicii Socialiste România Filiala sectorului I.

Costul unui abonament anual este:

REVISTA DE CHIMIE	Lei 160 (apariție lunară)
MATERIALE PLASTICE	Lei 150 (apariție lunară)

NAVODARI

UZINA DE SUPERFOSFAȚI ȘI ACID SULFURIC



Produce:

PENTRU AGRICULTURĂ

- Superfosfat pulbere
- Superfosfat granulat

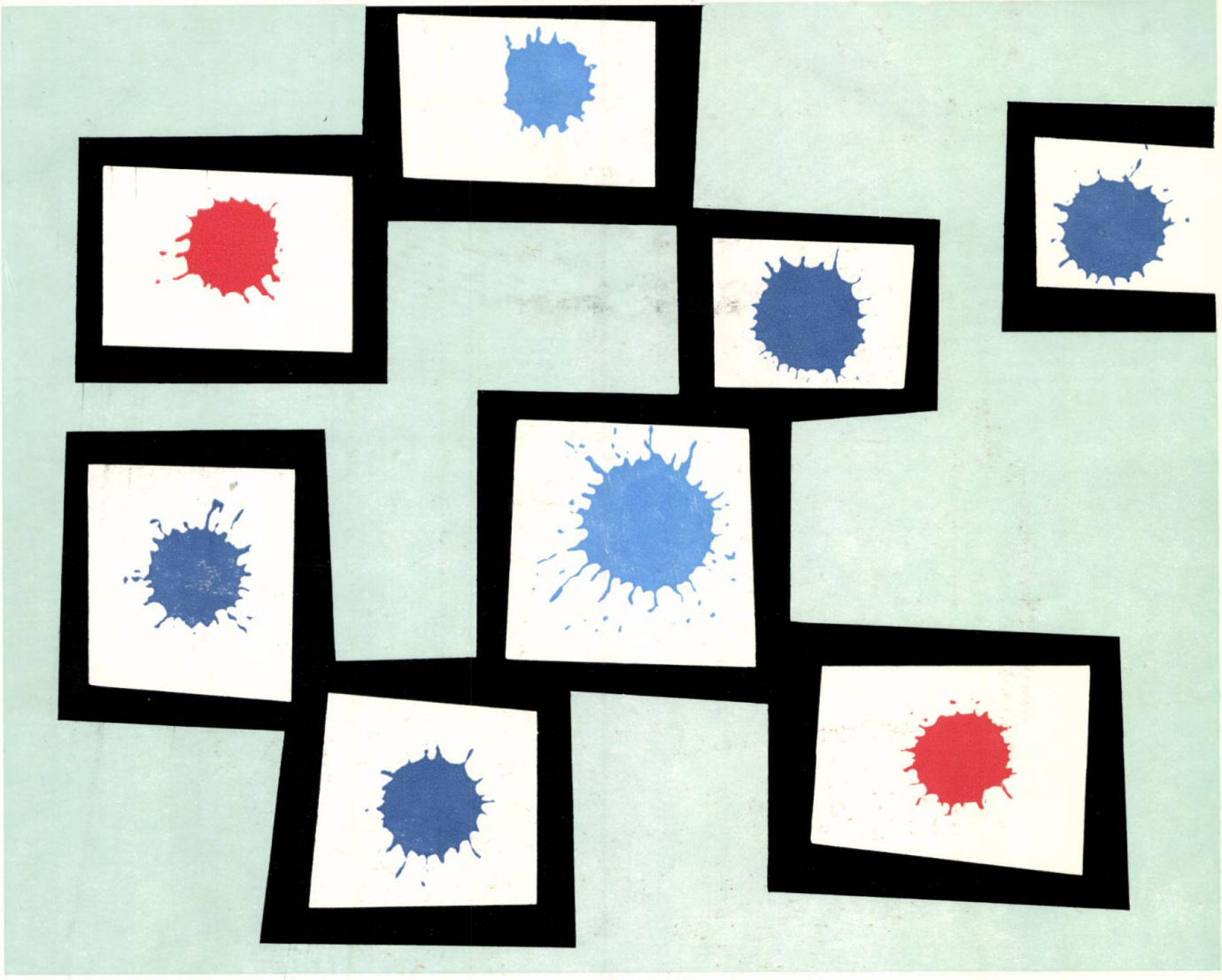
PENTRU INDUSTRIE

- Acid sulfuric tehnic
- Acid sulfuric fumans (Oleum 20%)
- Acid sulfuric reactiv
- Nămol selenios
- Cenuși de pirită cuprifere
- Cenuși de pirită cu 52% Fe
- Acid fluosilicic
- Fluorură de sodiu
- Fluorură de aluminiu tehnică
- Bioxid de siliciu coloidal
- Utilaj chimic

MARCA DEPUSĂ

USAS NAVODARI

COLOROM CODLEA



COLOROM CODLEA

COLORANȚI

pentru industria de textile, pielărie, hîrtie

PIGMENȚI

pentru mase plastice, lacuri și cerneluri

PRODUSE INTERMEDIARE

HÎRTIE HELIOGRAFICĂ

PRODUSE

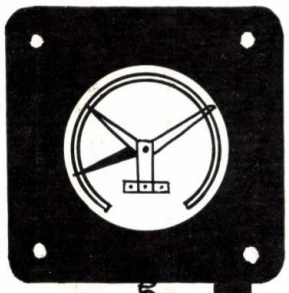
ajutătoare pentru industria de cauciuc

COLOROM CODLEA

ÎNTREPRINDEREA APARATE MĂSURĂ ȘI CONTROL

AMC

OTOPENI



Șoseaua București — Ploiești, km 13,200
Telefon: 18.54.30 OTOPENI

Produce:

— Milivoltmetru indicator tip mV T — 1

— Turometru tip Turo — 2

— Detector de radiații gama tip DRG — 1

— Termocupluri tip Tc

— Termometru manometric cu contacte electrice tip TM C — 2

— Manometru cu contacte electrice tip Mc — 1

— Releu clipitor fără contacte tip RC — 1

— Electrovalve tp EV c și Ev d

— Pupitru comandă manuală filtre rapide

— Reductoare de presiune pentru aer comprimat

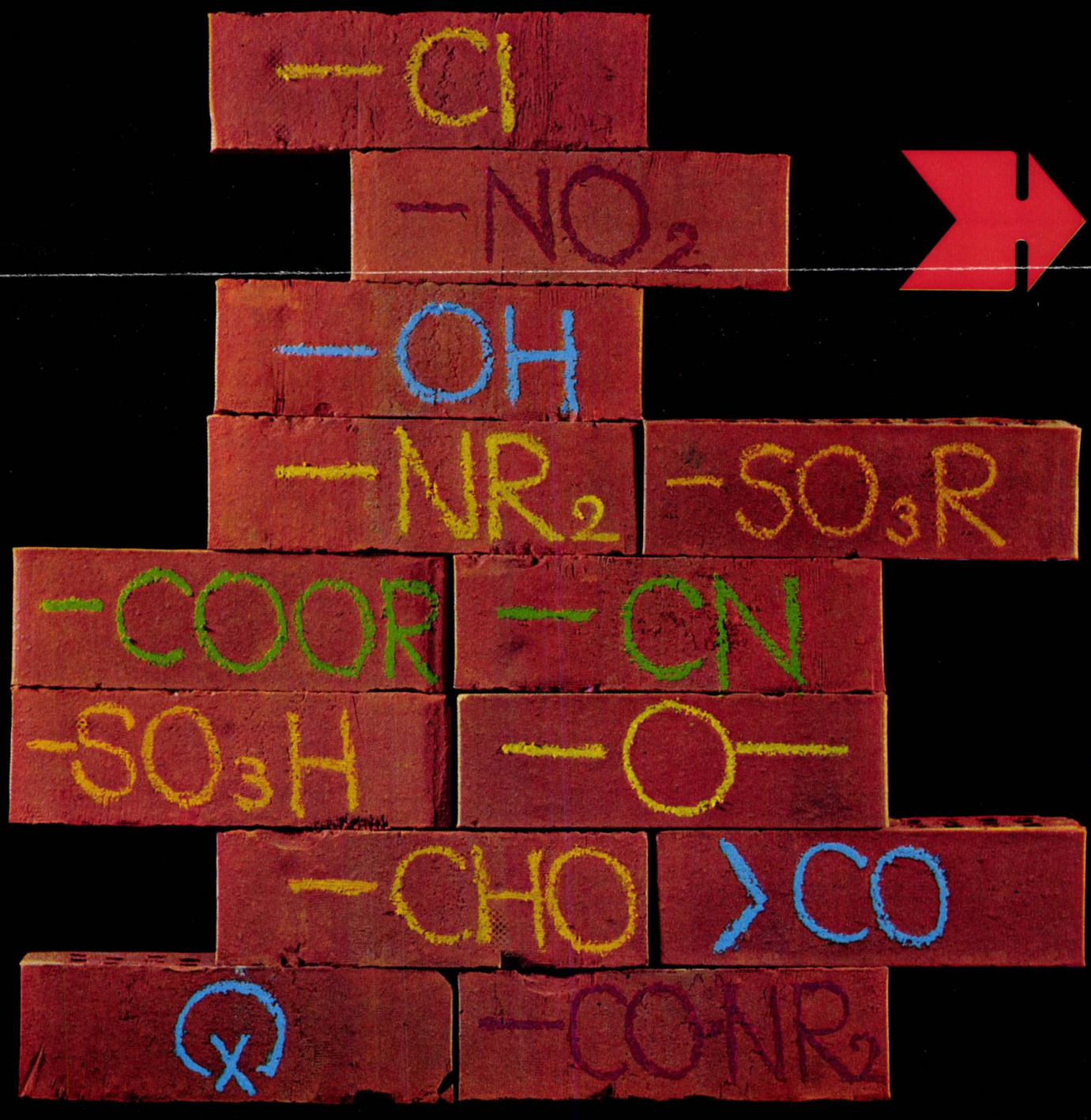
— Conteiner pentru surse radioactive tip CIP b — 90 și CIP b — 125

Elemente structurale pentru chimist

Punem la dispoziția dvs. un sortiment de elemente structurale, ca: „Produse intermediare organice", care vă permit să preparați noi produse sau să îmbunătățiți produsele deja cunoscute. Am revăzut documentația asupra produselor noastre standard și a produselor noastre speciale.

Solicitați această documentație!

Ea face parte din "utilajul" chimiștilor și al compărătorilor din lumea întreagă și vă va aduce, de asemenea, și dvs. prețioase servicii.



Programul-standard de livrări al BASF cuprinde produse intermediare organice pe bază următoarelor clase de derivați:

hidrocarburi, compuși halogenați și nitrați

compuși hidroxilici

eteri

aldehide

cetone și chinone
acizi carboxilici
esteri, săruri și nitrili

amine

amide, derivați ai ureei

compuși hidroxiaminici

amino-acizi și derivați

acizi sulfonici și derivați

acizi amino-sulfonici și sărurile lor

compuși heterociclici

Cupon

☐ Rog expediați-mi documentația dvs. asupra produselor intermediare organice.

Sînt interesat în mod special în domeniile:

☐ Produse farmaceutice ☐ Coloranți

☐ Produse fitofarmaceutice ☐ Materii plastice și rășini sintetice

☐ Produse cosmetice ☐ Produse pentru alimentația animalelor

Alte domenii

Expeditor

Nume Strada

Intreprinderea Orașul

Secția Țara

Completați acest cupon și expediați-l pe adresa noastră. Veți primi broșura „Produse intermediare organice" care cuprinde programul nostru standard de livrare, precum și „Lista specială de produse intermediare organice". Lumea este în evoluție. Sortimentul nostru este completat permanent cu noi produse despre care dorim să vă informăm. Semnalați-ne pe cupon domeniul care vă interesează în mod special, întrucît aceasta ne va ajuta să vă transmitem informațiile solicitate.

Badische Anilin- & Soda-Fabrik AG
WA/Gruppe Chem.
6700 Ludwigshafen
Republica Federală a Germaniei

BASF

Z 1 - 5100 - 169 rum

RHÔNE — POULENC

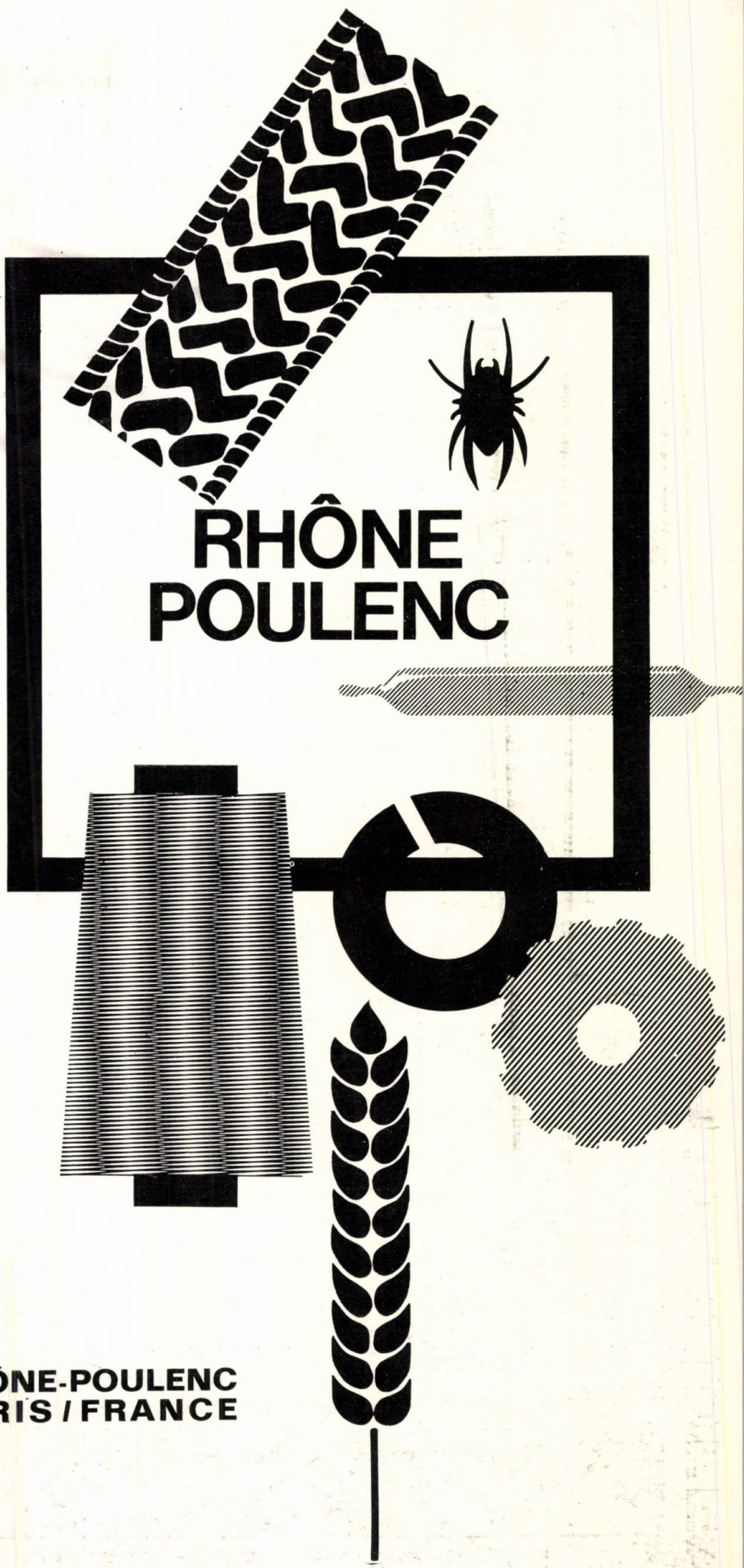
oroduce peste 3 000 de produse chimice inteesînd cele mai variate sectoare ale industrie
Ele pot fi clasificate astfel:

- Produse chimice organice și minerale pentru industrie
- Produse organice intermediare
- Materii prime pentru industia farmaceutică
- Hidrocarburi aromatice de sinteză
- Produse pentru protecția culturilor
- Siliconi *Rhodorsil*
- Acetat de celuloză *Rhodoid*
- Rășini vinilice — *Rhodopas* — *Rhodoviol* — *Rhovinal*, rășini poliamidice, rășini poliuretanice Scurane

Laboratoarele de cercetări și aplicații, precum și serviciile comerciale ale firmei *RHÔNE POULENC* stau la dispoziția dvs. pentru a vă ajuta să alegeți și să aplicați soluția cea mai potrivită.

ISCE CHIMIMPORT
București—România
Bd. Republicii 10
Tel. 16.06.36

vă va trimite toate cererile de documentație sau mostre, pe care veți binevoi a i le adresa.



RHÔNE-POULENC
PARIS / FRANCE

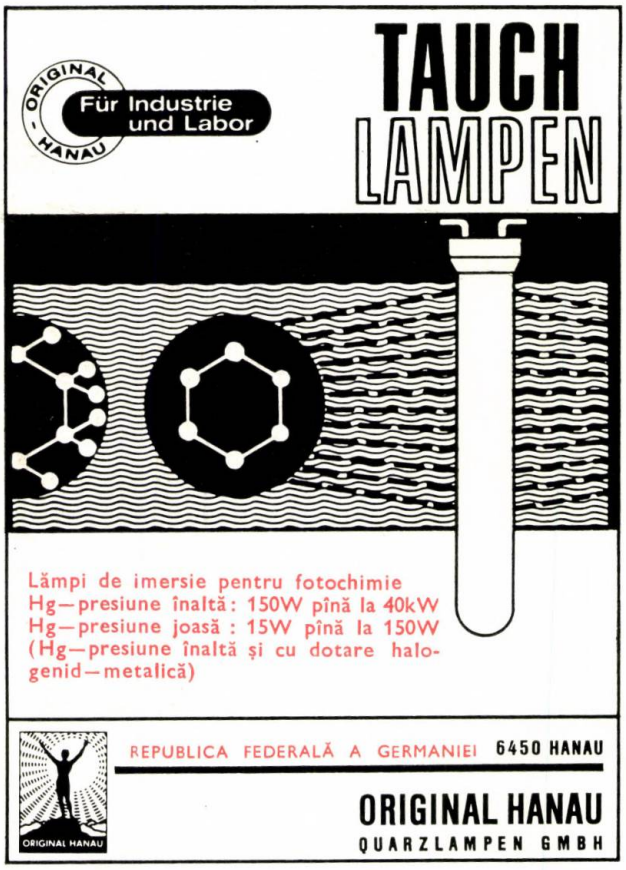
PUBLICOM

Program complet pentru aplicarea în laborator și în producția de serie

VĂ RUGĂM
CEREȚI
PROSPECTUL
NOSTRU
DETALIAT

Expunem produsele noastre la Tîrgul Internațional de mașini textile din Lescovak.

„Service" și asistență tehnică oferim în țară.



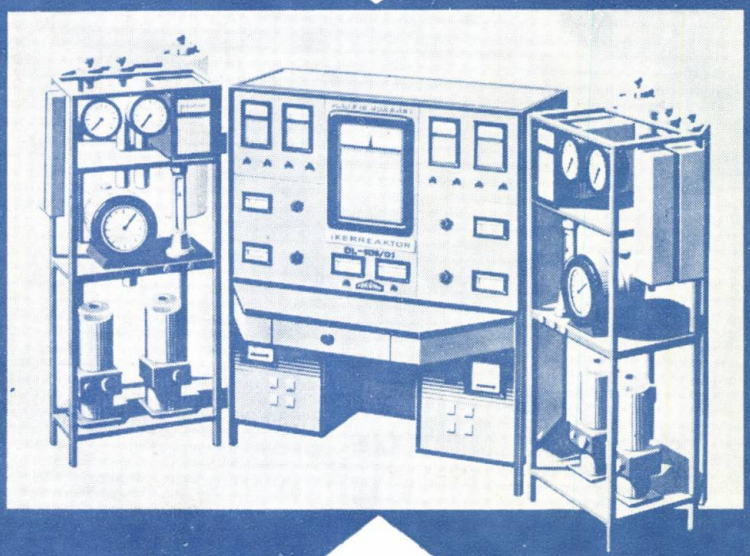
PUBLICOM

UNIC ȘI INDISPENSABIL ÎN INDUSTRIA PETROLIERĂ, INDUSTRIA CHIMICĂ ORGANICĂ ȘI PETROCHIMIE, DUBLUL REACTOR DE TIPUL OL-105

permite:

— experimentarea tehnologiei reacțiilor;
— elaborarea de noi procedee;
— reglarea parametrilor optimi,

în două sisteme de reactoare independente, la scară de laborator, la o presiune de 100 sau 250 atm și o temperatură maximă de 600°C.



La cerere oferim prospecte detaliate!

Exportator: METRIMPEX

Société Hongroise pour le Commerce Extérieur d'Instruments Budapest 62, B.P. 202, Hongrie
Adresa telegrafică: INSTRUMENT BUDAPEST Telex: 677

acetonitril

CH_3CN

- Puritate, % min. 99
- Aciditate exprimată ca acid acetic, % max. 0,005
- Amoniac liber, p.p.m. (greutate) max. 6
- Apă, p.p.m. (greutate) max. 500
- Acrilonitril, p.p.m. (greutate) max. 500

SE ÎNTREBUINȚEAZĂ CA:

- Solvent în procesele de separare și extracție selectivă:
  - la separarea hidrocarburilor olefinice de cele parafinice, a aromatelor de nearomate, a butadienei de butene;
  - la extracția acizilor grași din uleiuri, a acizilor naftenici din fracțiuni petroliere.
- Stabilizator al cifrei octanice a benzinelor.
- Adaos pentru îmbunătățirea proprietăților uleiurilor lubrifiante.
- Materie primă la obținerea tricloracetonitrilului, a acetamidei.

PENTRU INFORMAȚII SUPLIMENTARE, SERVICIILE NOASTRE TEHNICE VĂ STAU LA DISPOZIȚIE.

COMBINATUL
Petrochimic PITEȘTI

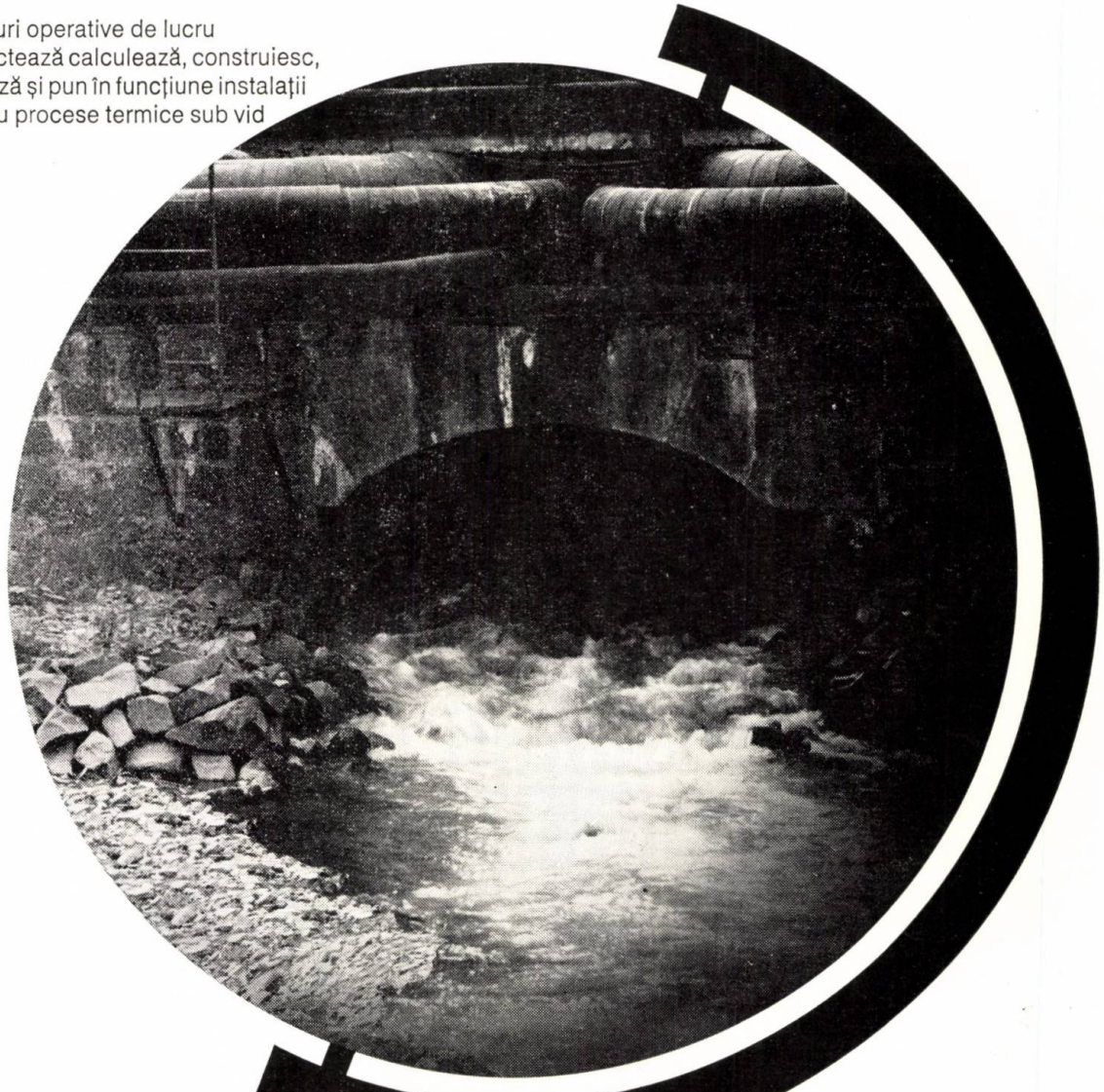
Șoseaua Giurgiului nr. 127
Telefon: 14150 Telex: 018236

Soluţiile tehnologice uzate le găsim destul de valoroase, deaceea

preferăm să le regenerăm. Prin aceasta se rezolvă şi problemele de epurare a apelor reziduale. Principiul regenerării constă din eliminarea impurităţilor formate în decursul unui proces într-o soluţie, cu ajutorul unor procedee adecvate. Soluţia epurată este readusă în circuitul de producţie. Tot prin procedeul de regenerare sînt prelucrate soluţiile care nu sînt readuse în procesul tehnologic. Indiferent de natura problemelor de regenerare, specialiştii de la firma MESSO vă stau la dispoziţie.

Specialiştii firmei STANDARD-MESSO contribuie prin acordarea de ajutor tehnic, la soluţionarea problemelor specifice în toate ţările lumii

Grupuri operative de lucru proiectează calculează, construiesc, livrează şi pun în funcţiune instalaţii pentru procese termice sub vid



STANDARD-MESSO DUISBURG
GESELLSCHAFT FÜR CHEMIETECHNIK M.B.H.&CO.
41 Duisburg/RFG · Düsseldorfer Straße 29 · Tel.: 2 49 06
Telex: 0855 632 · Telegramme: Standardmesso

OGILVY & MATHER LTD

Brettenham House—London—WC 2

Produse chimice organice furnizate de I.C.I. pentru industria materialelor plastice, vopselelor, industria farmaceutică, chimia fină, alimentaţia animalelor, industria petrolului, petrochimie şi alte industrii.

Substanţe antioxidante "Topanol"

Metilamine, etilamine şi derivaţi

Mediu pentru transfer de căldură "Thermex"

Alcooli plastifianţi

„Aromasol" H (solvent aromatic)

Butanoli

Octilfenol şi terbutol

Dimetilformamidă

Oxid difenil

3 M6B şi 3 M 46 B

Informaţii suplimentare puteţi obţine de la:

Imperial Chemical Industries Limited
Heavy Organic Chemicals Division
Billingham Teesside, ENGLAND

Adăugaţi numărul de referinţă 44 28

PUBLICOM

FABRICA DE MEDICAMENTE

BIOFARM

Bd. Ilie Pintilie 40—42
București
Telef. 11.38.16

Oferă:

HIPNOGAL
—SIROP—

Conține 10 % tricloretil fosfat monosodic.
Este un sedativ și hipnotic, nebarbituric, bine tolerat de organism.

DECADERM
—SOLUȚIE—

Conține 0,5 % clorură de decametilen-bis-4-aminochinaldină. Este un produs cu o puternică acțiune antibacteriană și antifungică. Sinergic cu antibioticele.

LAVODERM D

Conține 0,5 % izooctilfenol polietoxilat și 0,1 % Bromură de cetil—piridiniu.
Produsul este o soluție vîscoasă sa o pastă de culoare gălbuie, se recc mandă pentru îndepărtarea de p piele a unor impurități, ca: pulver minerale sau vegetale, funingine var, uleiuri, rugină, pulveri radioactive.

SILODERM FILM TIP 3 și
SILODERM FILM TIP 7

Ambele produse au la bază clorură de aluminiu ca substanță bactericidă; glicerina ca agent de plastifiere și (O P 10) ca agent de udare.

PROTECTODERM L_i

Loțiune hidroalcoolică, utilizată în prevenirea dermatozelor profesionale.

NAPOSIN
SOLUȚIE BUVABILĂ

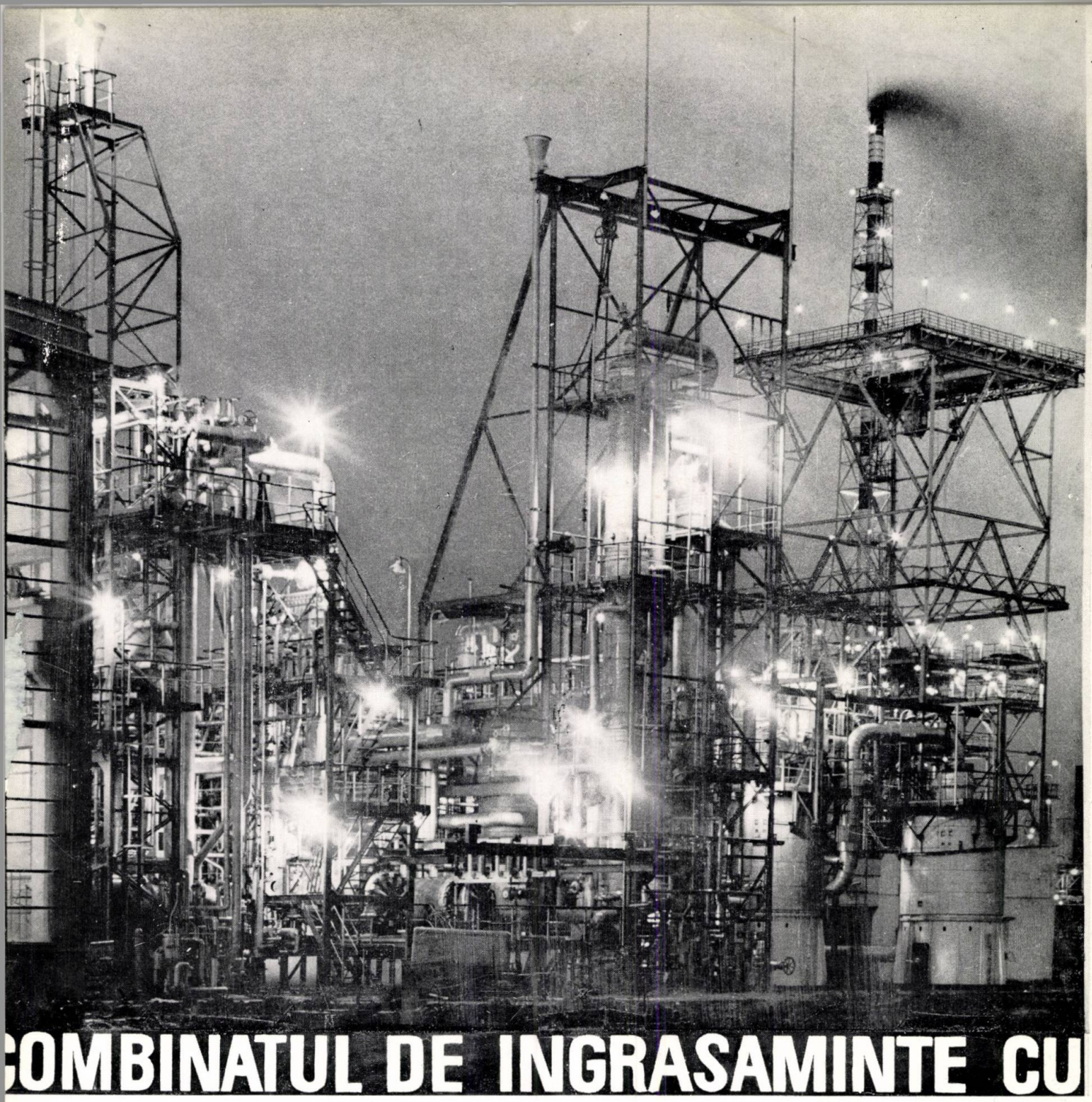
Conține 0,02 g metandrostenolonper flacon. Indicat în astenii, stări cașetice, perioadă de convalescență, infecții acute și cronice cu denutriție, insuficiență renală etc.

NEOXAZOL

Suspensie orală pentru uz pediatric.
Conține 10 % Solfizol.

VERMIGAL

Suspensie orală.
Conține 250 mg pamoat de pirviniu per flacon de 25 ml.



COMBINATUL DE INGRASAMINTE CU

PRODUCE ŞI LIVREAZĂ:

- azotat de amoniu îngrăşământ neaglomerabil cu un conţinut de azot total min 33,5%
- amoniac tehnic
- oxigen tehnic

AZOT TG.MUREŞ

Str. Gh. Doja. nr. 300

Telefon: 5614—5620

Adresa telegrafică:

AZOMUREŞ

Telex: 035—246

Femeile doresc să ne aibe mereu în jurul lor.

(Și nici măcar nu ne cunosc.)

Ar putea să trăiască bineînțeles și fără noi. Dar aceasta le-ar face mai puțină plăcere: o viață lipsită de visurile parfumate, seducătoare, pe care noi le compunem pentru femei. Da – compunem. Produsele noastre, omagii aduse femeilor, sunt compozițiile de parfum.

Dvs. știți ce înseamnă acest lucru în mod practic: ca unul din partenerii cei mai importanți ai industriei internaționale de cosmetică suntem prezenți, atunci când este vorba să nu lăsăm să dispară „acel ceva". Ca partener – ca partenerul dvs. am dori să contribuim ca parfumurile, apele de colonie, săpunurile fine produse de întreprinderea dvs. să se mențină sau să ajungă la loc de frunte pe piață.

Cum putem realiza aceasta? Inainte de toate nasurile bune ale specialiștilor noștri în parfumerie. Căci pentru această realizare nu ne trebuie nici rețete, nici formule, nici trucuri de laborator și aparate. Pentru a realiza din combinarea esențelor aromatice naturale și sintetice compoziții armonioase de parfum, nimic nu este de mai mare importanța decât experiența, fantezia și simțământul artistic. Și un nas experimentat. Și o memorie olfactivă instruită. Toate acestea, plus o tehnică înaintată a procedeelor de fabricație și a metodelor de producție, le punem la dispoziția întreprinderii dvs. și – în slujba femeilor. Căci noi dorim să fim, cu sprijinul dvs., mereu în jurul lor.

Dacă doriți să aflați mai mult despre H&R și despre anumite produse, vă rugăm să ne scrieți indicându-ne problemele care vă preocupă.

Haarmann & Reimer GmbH
Parfumuri și substanțe aromatice
345 Holzminden